

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Síntesis de partículas de épsilon- Fe_2O_3 mediante sol-gel:
caracterización magnética y estructural**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jesús López Sánchez

Directores

Noemí Carmona Tejero
Óscar Rodríguez de la Fuente

Madrid, 2018

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física de Materiales

Tesis doctoral



Síntesis de partículas de épsilon- Fe_2O_3 mediante sol-gel: Caracterización magnética y estructural

Jesús López Sánchez

Dirigida por:

Dra. Noemí Carmona Tejero

Dr. Óscar Rodríguez de la Fuente

Universidad Complutense de Madrid

Madrid 2018

Índice general

∂ Resumen	vi
∂ Abstract	xiii
∂ Capítulo I: Introducción	1
1.1. Introducción general de óxidos y óxidos de hierro III	1
1.1.1. Hematita, α -Fe ₂ O ₃	4
1.1.2. Maguemitita, γ -Fe ₂ O ₃	6
1.1.3. Beta, β -Fe ₂ O ₃	8
1.1.4. Épsilon, ϵ -Fe ₂ O ₃	9
1.2. Introducción histórica de la fase ϵ -Fe ₂ O ₃	12
1.3. Objetivos y organización de la tesis	18
1.4. Referencias del capítulo I	22
∂ Capítulo II: Método de síntesis sol-gel, preparación de las muestras y técnicas de caracterización	31
2.1. Procedimiento general de la síntesis sol-gel	31
2.1.1. Origen e introducción a la técnica sol-gel	32
2.1.2. Síntesis a partir de suspensiones coloidales	34
2.1.3. Síntesis a partir de compuestos metalorgánicos	35
2.2. Preparación de las muestras	37
2.2.1. Reacciones químicas involucradas en una síntesis metalorgánica	37
2.2.2. Síntesis de ϵ -Fe ₂ O ₃ en condiciones ácidas (obtención de películas delgadas y monolitos)	40
2.2.2.1. Adición de CTAB	41
2.2.2.2. Adición de glicerol	42
2.2.2.3. Procesos de aplicación por dip-coating y tratamientos de densificación	43
2.2.3. Síntesis de ϵ -Fe ₂ O ₃ en condiciones alcalinas (obtención de polvos)	47

2.3. Técnicas de caracterización	48
2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)	48
2.3.2. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)	52
2.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	54
2.3.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) y HRTEM)	56
2.3.5. Microscopía Raman confocal (CRM)	57
2.3.6. Espectroscopía Mössbauer	60
2.3.7. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)	63
2.3.8. Magnetómetro de superconductores de interferencia cuántica (SQUID)	65
2.3.9. Balanza traslacional de campo variable (VFTB)	67
2.3.10. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	68
2.4. Referencias del capítulo II	70
 ∂ Capítulo III: Nanopartículas de ϵ-Fe₂O₃ sintetizadas por sol-gel en forma de polvo	 74
3.1. Introducción al capítulo III	74
3.2. Crecimiento y caracterización de las muestras	75
3.2.1. Síntesis de las muestras	75
3.2.2. Caracterización estructural de las nanopartículas de ϵ -Fe ₂ O ₃	77
3.2.2.1. XRD	77
3.2.2.2. TEM	80
3.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer	82
3.2.2.4. CRM	84
3.2.2.5. XAS	86
3.2.3. Caracterización magnética de las nanopartículas de ϵ -Fe ₂ O ₃	89
3.2.3.1. SQUID	89
3.2.3.2. VSM	93
3.3. Resumen y principales conclusiones	95
3.4. Referencias del capítulo III	97

∂ Capítulo IV: Obtención de micropartículas de ϵ-Fe₂O₃ inmersas en películas delgadas de sílice sobre Si(100) empleando CTAB	100
4.1. Introducción al capítulo IV	100
4.2. Nano- y micropartículas de ϵ -Fe ₂ O ₃ sintetizadas por sol-gel en película delgada empleando CTAB	101
4.2.1. Preparación y síntesis de las muestras.....	101
4.2.2. Caracterización estructural de las películas que contienen partículas de ϵ -Fe ₂ O ₃ (CRM, SEM y AFM).....	103
4.2.3. Caracterización estructural de las películas mediante TEM.....	115
4.3. Experimentos realizados mediante CRM	117
4.3.1. Dependencia del espectro Raman con la potencia del láser: transformación de fase desde ϵ -Fe ₂ O ₃ a α -Fe ₂ O ₃	117
4.3.2. Dependencia del espectro Raman con temperatura: identificación del 2º magnón de la fase ϵ -Fe ₂ O ₃	120
4.4. Resumen y principales conclusiones	128
4.5. Referencias del capítulo IV	130
 ∂ Capítulo V: Síntesis de nanopartículas de ϵ-Fe₂O₃ embebidas en películas delgadas de sílice sobre Si(100) empleando glicerol	 134
5.1. Introducción al capítulo V	134
5.2. Nanopartículas de ϵ -Fe ₂ O ₃ crecidas por sol-gel en película delgada usando glicerol como agente estérico	135
5.2.1. Preparación y síntesis de las muestras.....	135
5.2.2. Caracterización estructural y magnética de las películas que contienen partículas de ϵ -Fe ₂ O ₃	138
5.2.2.1. CRM, SEM y XRD.....	138
5.2.2.2. HRTEM	145
5.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer y SQUID	149

5.3. Experimento XAS a baja temperatura: origen estructural de la transición colineal ferrimagnética desde un estado magnético incommensurado	155
5.4. Evolución estructural de las micelas precursoras de óxido de hierro desde temperatura ambiente hasta 1200 °C	163
5.4.1. Experimento CRM in-situ con temperatura hasta 600 °C	163
5.4.2. Análisis estructural (CRM y XRD) y magnético (SQUID) de las muestras tratadas entre 400 y 1200 °C	167
5.4.3. Caracterización estructural mediante XAS de las muestras sintetizadas entre 25 y 1200 °C	184
5.5. Resumen y principales conclusiones	187
5.6. Referencias del capítulo V	190
∂ Capítulo VI: Acción conjunta de glicerol y CTAB en la microestructuración de nanopartículas de ϵ-Fe₂O₃ embebidas en películas de sílice sobre Si(100)	195
6.1. Introducción al capítulo VI	195
6.2. Microestructuración de nanopartículas de ϵ -Fe ₂ O ₃ fabricadas por sol-gel adicionando CTAB y glicerol	197
6.2.1. Preparación y síntesis de las muestras	197
6.2.2. Propiedades estructurales de las películas que contienen partículas de ϵ -Fe ₂ O ₃ (CRM, SEM, AFM y XRD)	199
6.2.3. Análisis mediante espectroscopía Mössbauer	209
6.2.4. Análisis estructural mediante XAS	215
6.3. Resumen y principales conclusiones	217
6.4. Referencias del capítulo VI	219
∂ Capítulo VII: Identificación de la fase ϵ-Fe₂O₃ en piezas arqueológicas	221
7.1. Introducción al capítulo VII	221
7.2. Análisis y discusión de los resultados de las muestras CO y HEL	224

7.2.1. Caracterización magnética mediante MMVFTB y SQUID	224
7.2.2. Caracterización estructural mediante XRD y CRM	229
7.3. Síntesis de partículas de α - y ε -Fe ₂ O ₃ sustituidas con titanio mediante sol-gel en un medio ácido	242
7.3.1. Recetas sol-gel con sustituciones de titanio	243
7.3.2. Caracterización estructural mediante CRM	245
7.4. Resumen y principales conclusiones	251
7.5. Referencias del capítulo VII	253
∂ Capítulo VIII: Conclusiones	257
8.1. Conclusiones principales de la tesis	257
∂ Publicaciones, patentes y conferencias	263

Resumen

Esta tesis está fundamentada en la síntesis de partículas de épsilon- Fe_2O_3 mediante la técnica sol-gel de una forma sencilla, reproducible y de bajo coste. Este material posee unas propiedades físicas inusuales al tratarse de un óxido de hierro convencional. Las más destacadas son su campo coercitivo de 20 kOe y ferroelectricidad a temperatura ambiente, es un semiconductor intrínseco tipo p con una energía del *gap* comprendida entre 2.1 y 2.4 eV (el único de los óxidos de hierro con estas características), y posee una frecuencia de resonancia ferromagnética por encima de los 80 GHz (el único material magnético capaz de sobrepasar este valor). Por todas estas interesantes propiedades (entre otras), se diseñan diferentes rutas químicas sol-gel para obtener tanto polvo de nanopartículas de épsilon- Fe_2O_3 como formando parte de películas de sílice depositadas sobre un sustrato comercial de $\text{Si}(100)$ (mediante *dip-coating*). La elaboración de películas de sílice donde están inmersas las partículas de épsilon- Fe_2O_3 representa un gran avance concerniente a la síntesis de este material crecido por sol-gel ya que todas las síntesis conocidas hasta la fecha se basan en la obtención de muestras en forma de polvo.

En la primera parte de la tesis se centra el trabajo en la obtención de nanopartículas de épsilon- Fe_2O_3 embebidas en sílice en forma de polvo y en comparar sus propiedades magnéticas y estructurales con las presentadas en la literatura atendiendo a su forma y tamaño. Esta comparación resulta muy importante para el desarrollo de la tesis ya que cuando se comienza este trabajo, la bibliografía relacionada con este elusivo polimorfo es muy escasa y es necesario conocer sus propiedades realizando una caracterización extensa por diversas técnicas de carácter estructural (XRD, XAS, CRM y espectroscopía Mössbauer) y de carácter magnético (VSM y SQUID).

El papel que juega la sílice en este tipo de muestras es de crear una matriz tridimensional donde se alojan las partículas y así se evita la excesiva agregación entre micelas precursoras promoviendo fases metaestables, como es la fase ϵ -Fe₂O₃. Aparte del empleo de la matriz de sílice, se añade un surfactante (CTAB) y/o un polialcohol (glicerol) dependiendo del caso. Con esto se pretende modificar la superficie específica de la micela precursora de óxido de hierro desde sus primeros estadios de formación y se ven modificadas las propiedades estructurales de la fase ϵ -Fe₂O₃ después del tratamiento de densificación (>900 °C). Las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ sintetizadas en forma de polvo son obtenidas con tratamientos térmicos realizados en el rango 960-990 °C. A mayor temperatura de densificación mayor probabilidad de encontrar hematita, el óxido de hierro III más estable. Debido a que no existen grandes diferencias estructurales entre las muestras tratadas en ese rango térmico, se escoge la muestra de 960 °C para caracterizarla por todas las técnicas arriba mencionadas. Del análisis de los resultados se conoce que los tamaños de partícula comprenden entre ~ 4 y ~ 35 nm siguiendo una distribución normal con un tamaño promedio de ~ 17 nm. La pureza de estas muestras sintetizadas se encuentra cercana al 90%, siendo el restante correspondiente a la fase hematita. Con los resultados obtenidos mediante XAS y CRM, se presentan los primeros espectros de partículas de ϵ -Fe₂O₃ y con ellos, nuevas características y propiedades para diferenciarlos de otros óxidos de hierro. Concerniente a las propiedades magnéticas se realiza un estudio acerca de la evolución de las propiedades magnéticas en función de la temperatura (5-1000 K). Con ello, se detectan las transiciones magnéticas de la fase ϵ -Fe₂O₃. En una de ellas, las nanopartículas transitan desde un orden magnético inconmensurado tipo onda cuadrada hasta un orden ferrimagnético colineal (en torno a 100 K). En la otra, se observa la transición de Curie alrededor de ~ 500 K. En relación a la hematita se detecta una transición de bloqueo en ~ 135 K y la transición de Morin (~ 260 K). Esta última, aunque presente una intensidad relativamente leve, probablemente venga dada por efectos de aglomeración de partículas debidos a la interacción con las partículas de ϵ -Fe₂O₃. Parte de éstas se comportan como ferrimagnéticas, poseen una respuesta magnética mayor y son magnéticamente más duras que las nanopartículas superparamagnéticas de hematita. Por tanto, podrían colaborar en direccionar los momentos magnéticos de la hematita y podría dar lugar a un comportamiento equivalente a partículas de mayor tamaño.

Después de este estudio, se diseñan nuevas rutas químicas mediante sol-gel para obtener películas de sílice donde están inmersas las partículas. Primeramente, se añade en la receta CTAB que, para muestras tratadas a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en una atmósfera deficiente en oxígeno, se obtienen partículas de épsilon- Fe_2O_3 hasta $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro con gran calidad cristalina (están facetadas). Además, gracias a estos tamaños y a la distancia relativa entre ellas, se realizan experimentos CRM en una micropartícula de épsilon- Fe_2O_3 variando la polarización del láser incidente, la potencia radiada y la temperatura. Por un lado, se monitoriza la transformación de fase (irreversible) de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 3 mW para un tamaño de partícula cercano a $1\text{ }\mu\text{m}$. Por otro lado, se observa la transición de Curie de la fase épsilon- Fe_2O_3 debido a la variación del comportamiento con la temperatura del 2° magnón. El contrapunto de esta receta asistida por CTAB es la heterogeneidad de las muestras tanto composicional como estructuralmente. Existen grandes gradientes registrados en altura y es relativamente sencillo encontrar hematita. Esto no ocurre con una receta asistida solamente por glicerol, donde se obtienen películas de sílice planas y homogéneas para muestras tratadas a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los recubrimientos son muy compactos y poseen una alta densidad de nanopartículas con tamaños que oscilan entre 7 y 15 nm . El contenido nominal de fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de estas muestras es cercana al 100% y gracias a esta pureza, se lleva a cabo un experimento EXAFS a baja temperatura para estudiar la evolución estructural del entorno más íntimo de los distintos cationes de Fe de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando atraviesa la transición magnética inconmensurada alrededor de 100 K . La representación del DWF con temperatura de las distintas capas desvela que existe una modificación estructural observada en los segundos vecinos de las capas Fe-Fe previa a la transición magnética y es dependiente del tamaño de partícula. Estas capas se corresponden con distancias formadas por los átomos de Fe en coordinación tetraédrica con algunos que se encuentran en coordinación octaédrica. En cambio, en el resto de las capas (Fe-O1,2 y Fe-Fe1), las ligeras variaciones estructurales coinciden (aproximadamente) con la transición magnética en temperatura. Aparte de este experimento, con esta receta se estudia la evolución de las micelas precursoras de óxido de hierro en función de la temperatura. En él, se observa la presencia de ferrihidrita para temperaturas inferiores a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en un rango térmico de coexistencia con maguemitita hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ es donde se empieza a formar la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tamaño promedio de $\sim 9\text{ nm}$. Este valor aumenta hasta los $\sim 17\text{ nm}$ para una temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para 1200

°C, la única fase observada es la fase hematita. Toda esta evolución estructural, su correcta interpretación, así como del establecimiento de los límites térmicos entre fases, son posibles gracias a la combinación de los resultados obtenidos mediante CRM, XRD, SQUID y XAS.

Cuando se adiciona simultáneamente CTAB y glicerol se obtienen agregados de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ (mayoritariamente a 960 °C), que varían en su distribución a lo largo de la muestra y en su microestructuración en función del tiempo de agitación magnética de la receta sol-gel (1 día, 3 días y 7 días). Derivado del análisis Mössbauer, se obtienen purezas de fase ϵ -Fe₂O₃ de 100%, 80% y 100%, respectivamente. Además de cambios estructurales acusados entre ellas, se observa un ligero aumento del tamaño de dominio cristalino y una reducción en la distribución de tamaños conforme aumenta el tiempo de agitación magnética.

Por último, debido a los conocimientos concernientes a este polimorfo adquiridos, es posible identificar el polimorfo ϵ -Fe₂O₃ en restos arqueológicos recogidos en diferentes emplazamientos (Córdoba y Helsinki), y correspondientes a distintas épocas (Edad media y Edad moderna). Estas muestras cerámicas esconden una fase magnética dura con baja temperatura de Curie denominada HCSLT. De las medidas de CRM se llega a la conclusión de que se trata realmente de fase ϵ -Fe₂O₃ con átomos sustituidos de otro elemento, probablemente titanio, derivado del análisis de partículas de titanohematita. Las propiedades magnéticas y estructurales se ven modificadas debido a la sustitución del titanio en su estructura cristalina correspondiente y dificultan la identificación de la fase HCSLT hasta la fecha. Para corroborar esta idea, se modifican las síntesis desarrolladas a lo largo de la tesis para crecer partículas con una sustitución del 2% de titanio en las fases α - y ϵ -Fe₂O₃. De los análisis Raman se comprueba que, aunque existan variaciones debidas a efectos de tamaño en sus espectros, se tratan de las fases α - y ϵ -Fe₂O₃ sustituidas por titanio y quedan correlacionadas las propiedades estructurales de las muestras arqueológicas con las crecidas de manera sintética.

Abstract

This thesis is based on the synthesis of epsilon-Fe₂O₃ particles grown by sol-gel technique following easy chemical routes, reproducible and low cost ways. This material has unusual physics properties to be a conventional iron(III) oxide. The most relevant features are its coercive field (20 kOe) and ferroelectricity at room temperature, it is a *p-type* intrinsic semiconductor and it possesses a ferromagnetic resonance frequency above 80 GHz (the one magnetic material with this property). For these outstanding properties (among others), epsilon-Fe₂O₃ nanoparticles are synthesized in powder and thin film form as a coating on Si(100) commercial substrates (dip-coating method). The elaboration process of the thin films where the epsilon-Fe₂O₃ particles are immersed within the silica, means an important advance concerning this material due to the sol-gel recipes are though for powder samples.

The first part of this thesis is focused on the synthesis of ε-nanoparticles in powder form to compare their magnetic and structural properties with those reported from other works attending to the shape and size. This comparison is important to develop this thesis since the works related to this elusive polymorph were scarce at the beginning. Therefore, it is mandatory to know the physical properties performing a deep characterization by several techniques with structural character (XRD, XAS, CRM and Mössbauer spectroscopy) and magnetic character (VSM and SQUID).

The role of the silica is to conform a tridimensional mesoporous matrix where the particles are lodged themselves in the pores. This strategy is necessary to avoid the aggregation excess between the iron oxide precursor micelles, promoting metastable phases such as epsilon-Fe₂O₃ phase is. Apart of using the matrix support, one surfactant

(CTAB) and/or one polyalcohol (glycerol) is added into the solution depending on the case. On this purpose, the specific surface of the iron oxide precursor micelles are modified from their first formation stages and then, the structural properties of the ϵ -phase change after doing the final thermal treatment (>900 °C). The epsilon-Fe₂O₃ nanoparticles synthesized in powder form are obtained in the range 960-990 °C. The occurrence of hematite increases with higher densification temperatures since hematite is the most stable iron(III) oxide. There is no great structural differences between the samples prepared at those temperatures, so the sample treated at 960 °C is characterized by the techniques above mentioned. From the analyses, the particle sizes are comprised between 4 and 35 nm following a normal distribution with an average particle size of ~ 17 nm. The ϵ -nominal content is about 90%, being the remaining amount composed of hematite. The results obtained by CRM and XAS techniques mean the first spectra for epsilon-Fe₂O₃ nanoparticles in the scientific literature and so, new features and properties are reported to discern different polymorphs. Regarding the magnetic properties, a study focused on the magnetic evolution is performed as a function of the temperature (5-1000 K). Here, several magnetic transitions are detected associated to ϵ - and α -Fe₂O₃ phases. Starting with epsilon-Fe₂O₃, a magnetic transition from incommensurate magnetic order (square wave shape) to collinear ferrimagnetic order is located at ~ 100 K. At around 500 K, the Curie transition is also detected. Attending to the alpha-Fe₂O₃ polymorph, a blocking temperature placed at ~ 135 K and the Morin transition at ~ 260 K are observed. The magnitude of the former transition is relatively low and probably due to effects to be in magnetic contact the superparamagnetic α -nanoparticles with the ϵ -nanoparticles. Some ϵ -nanoparticles behave as a ferrimagnetic and they have higher magnetic response and they are harder magnetically. Therefore, they might promote a magnetic orientation in the α -nanoparticles and reflect features of particles with higher sizes.

After this study, new sol-gel routes are designed to obtain silica thin film samples where the particles are wrapped in the matrix. In the first of them, the chemical recipe is assisted by one surfactant (CTAB) which surround the iron oxide precursor micelles. The particles are well crystallized (even faceted) and they have diameters of 1-2 μm for samples heated in reducing conditions at 960 °C. Besides, thanks to these sizes and the distance between particles is able to perform CRM experiments varying the incident

polarization laser, the incident power laser and as a function of the temperature. From these CRM experiments stands out the tracking of the phase transformation (irreversible) from epsilon to hematite at 3 mW for sizes close to the *micron*, and the observation of the Curie transition at high temperatures due to the behaviour of the 2° magnon mode, contrary of the rest of the Raman modes. Unfortunately, these samples are compositionally and structurally heterogeneous. It exists large differences in height and it is relatively easy to find hematite.

This fact does not occur following a sol-gel recipe assisted by one polyalcohol (glycerol). The coatings prepared at 960 °C in air conditions are flat and the ϵ -nanoparticles embedded within the silica matrix are distributed homogeneously. The films also present a high nanoparticle density with diameters ranging from 7 to 15 nm. The epsilon nominal content is close to 100% and thanks to this value, an EXAFS experiment is carried out at low temperatures to study the intimal environment of the iron atoms when the material transits from the incommensurate magnetic order to collinear ferrimagnetic state at around 100 K. The DWF representation as a function of the temperature unveils structural modifications in all the shells examined (Fe-O_{1,2} and Fe-Fe_{1,2}). Draws attention the second shell corresponding to distances associated to iron atoms arrange in tetrahedral and in octahedral coordination. Here, the structural variations are detected at lower temperatures as the magnetic transition starts and seem to be dependent on the particle size. Apart from this experiment, the evolution of the iron oxide precursor micelles are studied as a function of the temperature from room temperature to 1200 °C. Here, ferrihydrate is observed below 600 °C and it exists a coexistence thermal window with maghemite up to 800 °C. From 900 °C, the formation of epsilon-Fe₂O₃ nanoparticles with average sizes of ~9 nm are observed and this value is increased up to ~17 nm at 1100 °C. At 1200 °C, the only phase detected in the samples is hematite. This structural evolution study, its right interpretation and the establishing of the temperature thresholds (phase growth), it is possible thanks to the correlation of the different results obtained by CRM, XRD, SQUID and XAS.

Simultaneous addition of CTAB and glycerol into the sol-gel recipe change the particle distribution and the microstructure along the sample as a function of the magnetic stirring time (1 day, 3 days and 7 days). The ϵ -purity of the samples are 100%, 80% and 100% (respectively) calculated by Mössbauer analyses for samples prepared at

960 °C in air conditions. Moreover, a light increase of the domain size and a sharper particle size distribution as the magnetic stirring time increase is observed.

The last part of the thesis talks about the identification of the ϵ -polymorph in archaeological samples from different places (Cordoba and Helsinki) and eras (medieval and modern age). These ceramic samples hide a hard magnetic phase with low Curie temperature called HCSLT in several cases. The occurrence of epsilon iron oxide substituted by other elements, probably titanium, is proven attending to CRM results performed in titanohematite particles. The structural and magnetic properties are modified due to the cation substitution in the epsilon and hematite crystal structure and complicate the identification of the HCSLT to date. To corroborate this idea, a specific sol-gel synthesis are tuned to substitute 2% of titanium in the α - and ϵ -Fe₂O₃ phases. The Raman spectra acquired from samples grown in reducing conditions at 960 °C show the occurrence of this two phases with great similarities compared to the archaeological ones (except structural changes due to the size effects). So, the structural properties of the synthetic samples are correlated to the archaeological ones.

Capítulo I

1. Introducción

1.1. Introducción general de óxidos y óxidos de hierro III

Los óxidos de metales de transición son ideales para estudiar la relación electrónica existente entre los electrones del orbital s cuando son transferidos a iones de oxígeno, y los electrones del orbital d , que están fuertemente correlacionados y que determinan las propiedades físicas de un material [1]. Un ejemplo de estas propiedades son el transporte eléctrico, el magnetismo, la respuesta óptica y la conductividad térmica. Esta correlación depende del número de electrones en una determinada posición de la red cristalina e inducen una relación dependiente entre la distribución de carga, el momento orbital y de espín. Todas estas posibilidades dan lugar a una gran variedad de fenómenos físicos y químicos como son, por ejemplo, aislantes tipo Mott [2], diferentes ordenamientos orbitales, de espín y de carga [3], efecto Schottky [4], multiferroicidad [5] y superconductividad [6]. Siguiendo esta línea, en los últimos años se promueve una enorme actividad relacionada con el control y la manipulación de estos fenómenos empleando óxidos nanoestructurados [7].

Los óxidos están presentes en un gran número de dispositivos tecnológicos y se esperan un gran número de nuevas aplicaciones en los próximos años. Para ello, es necesario alcanzar un conocimiento profundo de las propiedades físicas y del papel

jugado principalmente por los electrones en la estructura cristalina de los óxidos. Este reto está fuertemente ligado al desarrollo de técnicas de caracterización cada vez más precisas, con mayor resolución y facilidad en su manejo. La capacidad de estudiar partículas de óxidos cada vez más pequeñas, la interacción entre las mismas y su distribución en un material, ayudan a tener una mejor concepción de su comportamiento de manera global y local. Con todo esto, se descubren nuevos fenómenos físico-químicos y estructuras cristalinas que pueden ser estables solamente en tamaño nanométrico. De ahí, la gran repercusión e importancia que tiene la investigación en este campo tecnológico.

Particularmente, los óxidos de hierro se encuentran repartidos de manera natural en toda la corteza terrestre y juegan un papel fundamental en geoquímica, geofísica, biología y forman parte de la historia de la humanidad. Las primeras evidencias artísticas se remontan a la prehistoria, donde se emplea hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como pigmento de color rojizo en las pinturas rupestres [8]. Sin embargo, su baja respuesta magnética, hace que no posea prácticamente otras aplicaciones tecnológicas hasta finales del siglo XX [9], ya conocidas sus buenas propiedades catalíticas y semiconductoras [10]. No sucede la misma situación con la magnetita (Fe_3O_4), donde su alta remanencia magnética [11] hace que se emplee en las primeras brújulas (e imanes en general) a lo largo de toda la historia, teniendo una gran importancia en la navegación de las embarcaciones sin herramientas guía y de posicionamiento [12].

Resulta complicado imaginarse un mundo sin óxidos de hierro, hierro metálico o sus aleaciones, como el acero, que son extraídos directamente a partir de minerales ricos en óxidos de hierro. Además, algunos de los avances más laureados relacionados con la física del estado sólido están atribuidos al estudio de óxidos de hierro. Por ejemplo, una de las primeras estructuras cristalinas resueltas mediante difracción de rayos X se realiza sobre magnetita, logrado por Bragg (padre) en 1915 [13], y sobre hematita en 1918 (padre e hijo) [14]. También, la transición metal-aislante es observada por Verwey en 1939 sobre magnetita [15], siendo este fenómeno prácticamente desconocido para muchos investigadores de aquellos tiempos.

El óxido de hierro (III) es uno de los óxidos metálicos de mayor interés tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial debido a su variedad de aplicaciones,

especialmente en la nanoescala. Se conocen principalmente cuatro polimorfos: alfa (hematita), gamma (maguemitita), beta y épsilon- Fe_2O_3 , cada uno con propiedades bioquímicas, magnéticas, catalíticas y eléctricas singulares, que los convierten en materiales muy apropiados en aplicaciones biomédicas y tecnológicas. Para la síntesis de estos óxidos de hierro son necesarios tratamientos a altas temperaturas, lo que puede resultar un inconveniente en la formación de mezclas indeseables de otros polimorfos. Por ello, la investigación actual se centra en preparar óxidos de hierro III en forma pura sin evidencias de otros polimorfos que pueden devaluar las propiedades únicas que poseen cada uno de ellos por separado.

Hematita y maguemitita son las dos fases más estables químicamente en condiciones ambientales. De hecho, son las que se encuentran de manera natural principalmente. Contrariamente a éstas, beta y épsilon, son generalmente sintetizadas en el laboratorio en forma de nanopartículas con diferente forma estructural. La razón por la que sólo se pueden obtener en tamaño nanométrico es debido a su baja energía superficial y su alta energía de volumen [16]. Por tanto, se las considera fases metaestables. En 2017, sin embargo, se identifica un nuevo nanomineral relacionado con la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que posee unos parámetros de red muy similares a este polimorfo pero con sustituciones férricas compuestas por aluminio, magnesio y titanio [17]. Este nanomineral posee tamaños de partícula que oscilan entre $20\text{-}120\text{ nm}$ y procede de vidrios basálticos encontrados en tierras de origen volcánico. Por tanto, parece lógico que la formación de este mineral no sea un fenómeno aislado y seguramente se encuentre en otros lugares de la corteza terrestre donde se produzcan tratamientos a altas temperaturas en una atmósfera oxidante de forma natural.

Este reciente descubrimiento solamente es un ejemplo de que aún quedan minerales por descubrir, sobre todo a escala nanométrica. Además, el desarrollo de técnicas de caracterización más avanzadas y precisas, junto con la mejora en los métodos de fabricación, hacen que quede mucho trabajo relacionado con la investigación de fases metaestables de un material tan común como es el óxido de hierro III. Beta y épsilon son los polimorfos menos conocidos y en la actualidad, puede que épsilon se esté estudiando más profundamente debido a sus interesantes propiedades magnéticas y eléctricas. Sin embargo, estos polimorfos son relativamente nuevos y sus propiedades físicas no se conocen plenamente. A continuación, se detallan las propiedades

características de cada polimorfo conocido hasta la fecha, así como de sus aplicaciones más relevantes.

1.1.1. Hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conocido mineralmente como hematita, es el óxido de hierro III más abundante encontrado en la naturaleza y el más investigado. El nombre de hematita procede de la palabra griega *haima* que significa sangre, ya que este polimorfo posee este color frecuentemente. Presenta una estabilidad química alta en función de la temperatura, pudiendo existir tanto en tamaño nanométrico como en forma masiva. La hematita cristaliza en la estructura tipo corindón y su celda unidad es hexagonal con parámetros de red $a=5.036 \text{ \AA}$ y $c=13.749 \text{ \AA}$, perteneciendo al grupo espacial $R\bar{3}c$ [16,18]. Este tipo de estructura consiste en un empaquetamiento hexagonal de iones O^{2-} a lo largo de la dirección c , con $2/3$ de las posiciones octaédricas existentes ocupadas en este caso por iones Fe^{3+} (el $1/3$ restante de las posiciones octaédricas están sin ocupar) (Figura 1.1). Los iones Fe^{3+} se encuentran en una configuración d^5 de alto espín acoplados ferromagnéticamente en los planos basales (001) y antiferromagnéticamente a lo largo de la dirección [001] con un momento magnético por átomo de $4.6 \mu_B$ [19].

Tiene unas propiedades magnéticas bastante inusuales con dos transiciones magnéticas en función de la temperatura: la transición de Morin en torno a 260 K y la transición de Néel alrededor de 950 K . Estas temperaturas son fuertemente dependientes del tamaño de partícula, siendo estos valores asignados a tamaños de nanopartícula mayores de 30 nm [20]. Por debajo de este umbral, las temperaturas de transición disminuyen drásticamente. En la transición de Morin, donde los espines se reorientan aproximadamente 90° y se colocan en el plano basal, la hematita en forma pura se comporta como un material antiferromagnético ideal por debajo de esta temperatura.

Entre la temperatura de Morin y la de Néel los espines pertenecientes a las dos subredes magnéticas interpenetradas se disponen de manera casi antiparalela. Existe una inclinación de 5° con respecto a la otra subred y por ello se dice que posee un pequeño momento ferromagnético o un momento antiferromagnético inclinado un cierto ángulo. Se debe añadir que la temperatura de Morin también puede verse influenciada por defectos de la red, la presencia de impurezas o átomos sustitucionales.

Por ejemplo, en el caso de nanopartículas de $\sim 20\text{ nm}$ de diámetro, la temperatura de Morin se traslada por debajo de los 4.2 K [16]. Por encima de 950 K , pierde su orden antiferromagnético y se convierte en un material paramagnético cuando atraviesa la temperatura de Néel.

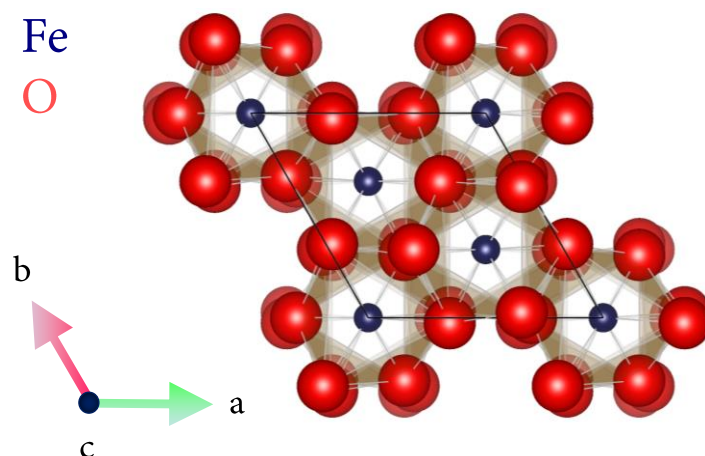


Figura 1.1. Representación gráfica de la estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los átomos de Fe (color azul) poseen solamente una posición catiónica en coordinación octaédrica con 6 oxígenos (color rojo).

El estudio del predominio de hematita es una de las claves para poder sintetizar las demás fases del óxido de hierro III puras, debido a que su presencia marca el límite para encontrar las demás fases menos estables termodinámicamente (maguemit, beta y épsilon). Esta es la primera observación a lo largo de los resultados presentados en esta tesis: estudiar cuándo aparece mayoritariamente hematita, lo que indica la temperatura de tratamiento que no se debe sobrepasar. De este modo se consigue una mayor probabilidad para la obtención de otras fases en forma pura, como es el caso de épsilon [16].

Respecto a sus aplicaciones, aparte de la que tiene mayor trascendencia histórica al utilizarse como pigmento de color rojizo [8], se trata de un excelente ánodo para la fotodescomposición catalítica de la molécula de agua en forma de película delgada [21]. Además, posee varias ventajas relacionadas con la conversión de energía solar en eléctrica formando parte de células solares incluyendo un gap adecuado (indirecto en 2.2 eV [22] y directo en 2.7 eV [23]), alta resistencia a la corrosión y bajo coste [24]. También, resulta tener una gran eficiencia como sensor de gases para la detección de oxígeno, etanol, formaldehído, y otros gases debido al cambio en su resistencia

superficial cuando estos compuestos se depositan en la superficie de la hematita [25–30]. Acorde con sus propiedades catalíticas, nanopartículas de hematita recubiertas por oro son empleadas como un catalizador relativamente potente en la oxidación del monóxido de carbono (CO) [31]. En paleomagnetismo, las soluciones sólidas entre hematita e ilmenita (FeTiO_3) presentan unas propiedades magnéticas interesantes dependiendo de la cantidad de titanio sustituido en su estructura y es empleada en modelos para explicar la imanación remanente encontrada en rocas magnéticas [32]. Sin embargo, debido a su pequeño momento magnético neto, las nanopartículas de hematita puras no son consideradas como unos candidatos adecuados en aplicaciones magnéticas, como sí son épsilon y maguemitita.

1.1.2. Maguemitita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es el segundo polimorfo más común encontrado en la naturaleza y puede ser sintetizada a través de muchos tipos de reacciones. La más común es mediante la oxidación de la magnetita, pero también se obtiene a partir de la deshidratación de otros oxihidróxidos de hierro [33]. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es mineralmente conocida como maguemitita y su nombre procede de su carácter intermedio entre MAGnetita y HEMatita, ya que comparten la misma estructura cristalina y el mismo estado de oxidación respectivamente. Al igual que la hematita, la maguemitita puede encontrarse tanto en tamaño nanométrico como en forma masiva. Este polimorfo cristaliza en el grupo especial $P4_132$ con un parámetro de red $a=8.351 \text{ \AA}$ y posee una estructura cristalina cúbica tipo espinela inversa. Los O^{2-} están dispuestos en una ordenación FCC (cúbica centrada en las caras) y los iones Fe^{3+} ocupan las posiciones intersticiales tetraédricas (*a-sites*) y octaédricas (*b-sites*) (Figura 1.2) [16]. Esta estructura cristalina es similar a la magnetita salvo, al contrario que ésta, la presencia de vacantes catiónicas (\square) en las *b-sites* para compensar ese exceso de carga positiva. Por tanto, su estequiometría puede describirse como $(\text{Fe}^{3+}_8)_{\text{tet}} [\text{Fe}^{3+}_{40/3} \square \text{Fe}_{8/3}]_{\text{oct}} \text{O}_{32}$ [34]. Sin embargo, dependiendo del tamaño del dominio cristalino y de la naturaleza del orden de las vacantes en las posiciones octaédricas, maguemitita posee al menos otras dos simetrías diferentes: (i) estructura cúbica de vacantes distorsionadas donde las vacantes se encuentran distribuidas de manera aleatoria (grupo cristalino espacial $Fd\bar{3}m$), y (ii) vacantes perfectamente ordenadas formando una estructura tetragonal con una triple

duplicación a lo largo del eje c (grupo cristalino espacial $P4_32_12$ y parámetros de red $a = 8.349 \text{ \AA}$, $c = 24.996 \text{ \AA}$) [35–38].

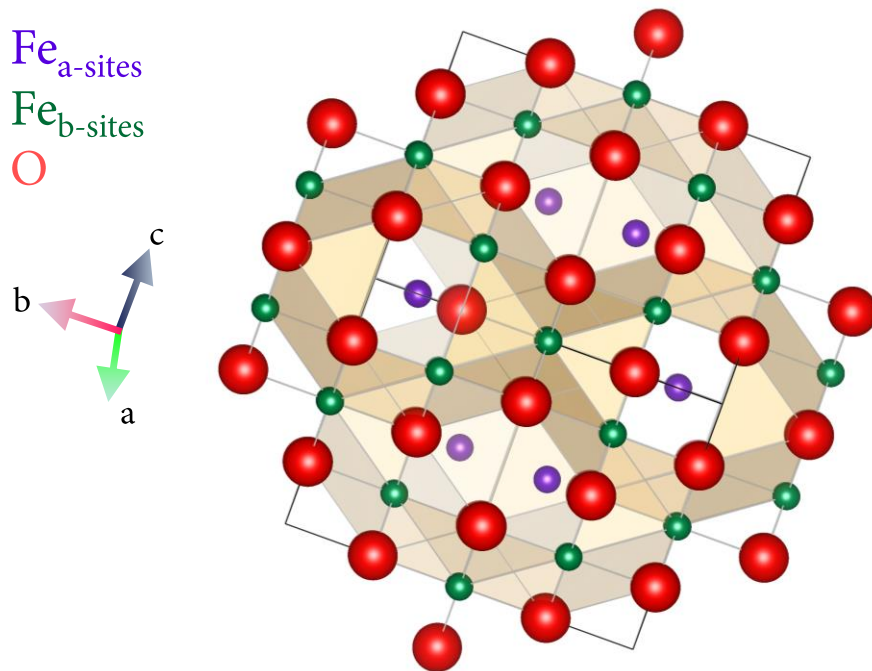


Figura 1.2. Representación de la estructura cristalina de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los iones férricos ocupan dos posiciones no equivalentes: a -sites (coordenación octaédrica) y b -sites (coordenación tetraédrica).

Debido a que es una espinela compuesta por dos subredes magnéticas acopladas de forma antiferromagnético, la maguemitita es un típico material ferrimagnético (como la magnetita) con un momento magnético neto por fórmula unidad de $2.5 \mu_B$ [34]. Se imana rápidamente y por tanto, tiene una respuesta magnética alta cuando se le aplica un campo magnético externo bajo. Con esta característica y dada su alta temperatura de Curie, de $\sim 950 \text{ K}$, es ampliamente utilizada en dispositivos de memoria magnética [39]. Partículas ultrafinas (por debajo de los 10 nm) exhiben superparamagnetismo. De hecho, es uno de los materiales impulsores de la teoría del superparamagnetismo y es estudiada en este contexto [40–42].

La maguemitita en escala nanométrica es un material muy empleado en aplicaciones nanotecnológicas, principalmente porque presenta una respuesta magnética alta y propiedades superficiales interesantes, no presenta toxicidad, es biodegradable, es biocompatible y químicamente estable [16,18,34,43]. Por tanto, además de su amplio rango de empleo en grabación magnética industrial, partículas ultrafinas de maguemitita

tienen aplicaciones en los campos de la biomedicina y de la biotecnología [44]. Esto incluye la inmovilización y modificación de componentes activos biológicos, como aislante magnético y de separación de capas celulares, como blancos magnéticos para fármacos y radionucleídos, tratamientos tumorales vía hipertermia, y en la determinación de la actividad de los compuestos biológicos [45–48]. También se usa como agente de contraste de imagen en resonancia magnética [49]. Como ocurre con el polimorfo beta, maguemita es una fase metaestable y, si aumenta la temperatura, se convierte en hematita. Dependiendo del tamaño de partícula y del estado de agregación, puede transitar a la fase β - o ε -Fe₂O₃, antes de convertirse en α -Fe₂O₃ si se continúa aumentando la temperatura [50].

1.1.3. Beta, β -Fe₂O₃

β -Fe₂O₃ es un raro polimorfo de óxido de hierro III cuya presencia en la naturaleza todavía no ha sido reportada y permanece estable sólo en forma nanométrica hasta la fecha [16]. Su descubrimiento se produce en el año 1956 donde se sintetiza mediante un proceso de hidrólisis sobre el cloruro de hierro III (FeCl₃) [51]. Los cationes de hierro están localizados en el centro de una estructura tipo BCC (cúbica centrada en el cuerpo, del inglés *body centred cubic*), completada con oxígenos en los vértices y llegando a formar una estructura global tipo bixbyita (Figura 1.3). Posee un parámetro de red $a=9.393 \text{ \AA}$ y pertenece al grupo cristalino espacial $Ia\bar{3}$ [52]. Se identifican dos posiciones catiónicas cristalográficas no equivalentes, denominadas *b-sites* y *d-sites* ocupadas por iones Fe³⁺ con un estado de alto espín de 5/2. Estas posiciones catiónicas se encuentran en coordinación octaédrica y difieren en el grado de simetría local. Mientras que los cationes localizados en las *b-sites* muestran una simetría C_{3i} , las *d-sites* pertenecen a una simetría C_2 . La celda unidad de β -Fe₂O₃ posee tres veces más número de *d-sites* (Fe³⁺₂₄) que *b-sites* (Fe³⁺₈), con todas las posiciones ocupadas. La diferencia entre los grupos de simetría hace que haya una distorsión en el poliedro más acusada en los *b-sites* que en los *d-sites* (Figura 1.3) [18].

La fase β -Fe₂O₃ es una fase metaestable y se transforma en α -Fe₂O₃ cuando la temperatura excede de los $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ [16,18]. No sólo puede convertirse en hematita, sino también en ε -Fe₂O₃ o γ -Fe₂O₃. Esto depende de la forma, del tamaño y de la naturaleza de la nanopartícula [16,52]. Por otro lado, estudios de la estructura electrónica

realizados en nanopartículas de $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestran que la energía del gap puede variar entre 1.7 eV y 1.9 eV , dependiendo del tamaño y morfología [53,54].

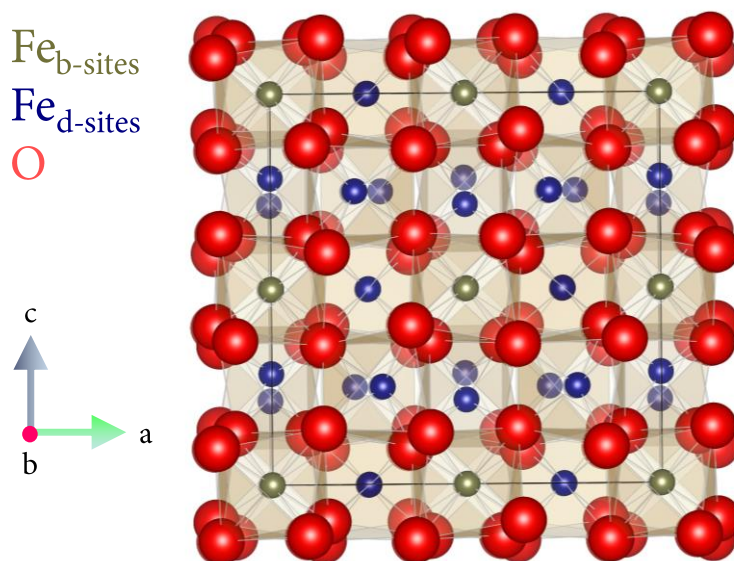


Figura 1.3. Esquema de la estructura cristalina de $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los cationes de hierro ocupan dos posiciones no equivalentes en coordinación octaédrica (*b-sites* y *d-sites*).

Respecto al orden magnético, se trata de un material antiferromagnético inclinado un cierto ángulo por debajo de la temperatura de Néel localizada entre $100\text{-}119\text{ K}$ [16]. En este rango, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta un momento magnético neto por átomo de hierro de $0.0026\ \mu_B$ [52]. Por encima de la transición de Néel, este polimorfo es el único óxido de hierro III que es paramagnético a temperatura ambiente. Esto último lo limita bastante en relación a sus posibles aplicaciones que requieran una respuesta magnética alta aplicando campos magnéticos bajos o una imanación remanente en ausencia de campo magnético aplicado. No obstante, se trabaja desarrollando aplicaciones para la fase $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como un buen candidato en el campo de la optoelectrónica (valores de absorbancia y transmitancia localizados en la franja del visible) [53], como sensor de cloroformo [55], ánodo en baterías de litio [56], o como un excelente fotocatalizador para la producción de H_2 a partir de la descomposición catalítica de la molécula de agua en presencia de grupos alcohólicos [57].

1.1.4. Fase épsilon, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un extraño polimorfo dada su compleja estructura cristalina y sus sorprendentes propiedades magnéticas y eléctricas (principalmente), tratándose de un

óxido de hierro III [16,18,58,59]. Al igual que sucede con $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es considerada una fase metaestable. Los tamaños típicos de este polimorfo están confinados en la nanoescala dada su baja energía superficial (o su alta energía de volumen) [16]. Sin embargo, se reportan trabajos donde se consiguen de manera sintética tamaños de partícula con alta calidad cristalina de unas pocas micras de diámetro [60,61] y en forma de película delgada crecida de manera epitaxial sobre sustratos de $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3(100)$ [62], $\text{SrTiO}_3(111)$ [63,64]. Este último con la ayuda de una capa isoestructural de ferrita de aluminio (AlFeO_3).

Su abundancia natural es desconocida hasta la fecha ya que tampoco se conocen mucho sus características físicas y estructurales hasta finales del siglo XX (1998) [65]. A partir de este periodo, se empiezan a desarrollar técnicas avanzadas de síntesis (sobre todo por vía química), y comienzan a conocerse las propiedades que lo convierten en un material prometedor en todas las disciplinas tecnológicas. Además, en relación a su abundancia natural, se identifica en 2017 un nuevo nanomineral rico en fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la luogufengita, procedente de basaltos formados por la lava de los volcanes [17]. Los avances tecnológicos y el conocimiento previo de este material posibilitan la caracterización de nanominerales como es la luogufengita. Pero, antes de seguir ahondando en la importancia que este polimorfo posee en la física e ingeniería de materiales, se abordan sus propiedades estructurales.

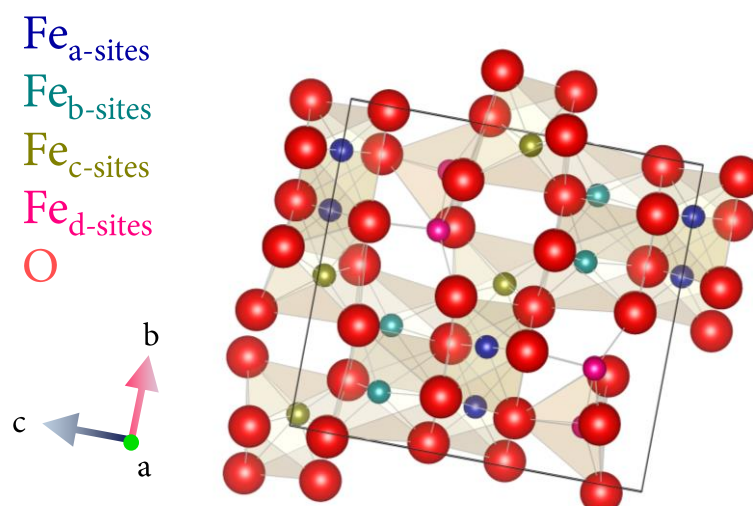


Figura 1.4. Representación de la estructura ortorrómbica de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los iones férricos ocupan dos posiciones octaédricas distorsionadas ($\text{Fe}_{a\text{-sites}}$ y $\text{Fe}_{b\text{-sites}}$), una octaédrica regular ($\text{Fe}_{c\text{-sites}}$) y otra tetraédrica ($\text{Fe}_{d\text{-sites}}$). Este ordenamiento le confiere a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ un momento magnético neto distinto de cero.

ϵ -Fe₂O₃ posee una estructura ortorrómbica que deriva de un empaquetamiento compacto de cuatro capas de oxígeno intercaladas (Figura 1.4). Este sistema consiste en tres cadenas cuyos bordes comparten posiciones octaédricas y una cuarta cadena cuyas esquinas comparten posiciones tetraédricas. Posee seis posiciones aniónicas y cuatro posiciones catiónicas no equivalentes (*a-sites*, *b-sites*, *c-sites* y *d-sites*). Al contrario que la maguemita, todas las posiciones catiónicas son ocupadas por Fe³⁺ no dejando vacantes en su estructura cristalina. Los iones Fe³⁺ dispuestos en las *d-sites* poseen coordinación tetraédrica, mientras que los otros tres poseen coordinación octaédrica distorsionadas (*a-sites*, *b-sites*) y regular (*c-sites*) [16,18,65,66].

Al igual que la hematita, todas las capas de oxígeno poseen el mismo porcentaje de hierro por átomo de oxígeno 2/3. Así, ϵ -Fe₂O₃ es un polimorfo intermedio entre maguemita y hematita. Sin embargo, su comportamiento magnético aún no se comprende del todo. Hasta la actualidad, se reportan dos transiciones magnéticas: una tiene lugar aproximadamente a $\sim 495\text{ K}$ y la otra a $\sim 110\text{ K}$ [16]. A $\sim 495\text{ K}$, ϵ -Fe₂O₃ transita desde estado paramagnético hasta un estado ferrimagnético ordenado (transición de Curie). Por debajo de esta temperatura hasta $\sim 110\text{ K}$, se mantiene este estado ferrimagnético y por debajo de ésta, se induce otro estado magnético incommensurado tipo onda cuadrada [67,68].

Su gigante campo coercitivo ($H_c \sim 20\text{ kOe}$) es causado por su gran anisotropía magnetocristalina ($K_{MC} \sim 2\text{-}5 \cdot 10^5\text{ J/m}^3$), dada la disposición catiónica dentro de su estructura ortorrómbica y su baja imanación de saturación ($M_s \sim 15\text{-}25\text{ Am}^2/\text{kg}$) [16]. Todas estas características magnéticas le conceden un carácter monodominio alcanzando tamaños hasta $\sim 100\text{ nm}$ (en régimen monodominio) y un componente del momento magnético no nulo procedente de las diferentes subredes magnéticas Fe³⁺ [16,69]. También, estos rangos tan elevados del campo coercitivo lo convierten en un material muy atractivo para sistemas de grabación magnética ya que éste es mucho mayor que el observado en otros materiales empleados para la misma aplicación como son las ferritas de bario (BaFe₁₂O₁₉) ($H_c \sim 4.5\text{-}7\text{ kOe}$) y las ferritas de cobalto ($H_c \sim 3\text{ kOe}$) [70].

Por otro lado, este material también presenta un buen acoplo magnetoeléctrico (fenómeno por el cual se induce una cierta polarización eléctrica con la aplicación de

un campo magnético). De hecho, en película delgada se observan propiedades multiferroicas a temperatura ambiente [64]. Se trata de un semiconductor con un gap indirecto de ~ 2.1 eV y directo a ~ 2.4 eV [71]. Lo curioso de ϵ -Fe₂O₃ es que se trata de un semiconductor tipo *p* (conducción eléctrica principalmente por huecos) [72]. Es el único óxido de hierro que posee este carácter de manera intrínseca ya que en los demás polimorfos se observa un comportamiento tipo *n* [73,74].

Para terminar con las aplicaciones más relevantes y en concordancia con el valor colosal del campo coercitivo, los valores calculados y medidos de la frecuencia de resonancia magnética se localizan en el rango de los *mTHz* [75–77]. Esta característica lo convierte en un material muy útil en la supresión de interferencias electromagnéticas de alta frecuencia y en la estabilización de la transmitancia. Por ejemplo, existen estudios recientes en los que se sustituye aluminio en la estructura cristalina de ϵ -Fe₂O₃ y varía la frecuencia de resonancia magnética en función del grado de sustitución para valores de *x* (Al) comprendidos entre 0-0.4 desde los 182-112 GHz respectivamente [59,75]. Pocos materiales pueden alcanzar estos valores de absorción ferromagnética, siendo ϵ -Fe₂O₃ el único material magnético capaz de sobrepasar los 80 GHz [75–77]. Por tanto, resulta un candidato muy atractivo en este campo tecnológico y más interesante viniendo de un Fe₂O₃ convencional.

Todas estas aplicaciones mencionadas son bastante prometedoras desde el punto de vista de la repercusión que podría tener este compuesto en ciencia de materiales. A continuación se detallan el descubrimiento, desarrollo e investigación de este material a lo largo de su “corta historia”.

1.2. Introducción histórica de la fase ϵ -Fe₂O₃

El descubrimiento de este polimorfo de óxido de hierro III tiene lugar en 1934 de la mano de Forestier y Guiot-Guillain [78]. La preparación de este polimorfo se lleva a cabo mediante descomposición térmica de óxido de hierro y de berilio (Fe₂O₃.4BeO) y, aunque no denominan este nuevo material como ϵ -Fe₂O₃, sí desvelan la existencia de un nuevo óxido férrico con una estructura y propiedades distintas a las fases comúnmente conocidas como son la α -Fe₂O₃ y la γ -Fe₂O₃.

El siguiente avance concerniente a ϵ -Fe₂O₃ no llega hasta el año 1963, donde Schrader y Bütner reportan la síntesis de un material con las mismas propiedades estructurales que el obtenido por Forestier y Guiot-Guillain [78], pero mezclado con hematita y maguemitita [79]. En este caso no se obtiene ϵ -Fe₂O₃ mediante una ruta química sino por vaporización de átomos de hierro con descargas eléctricas en una atmósfera oxidante. Estos autores caracterizan estructuralmente este material mediante difracción de rayos X y proponen una estructura cristalina monoclinica con parámetros de red $a=12.97 \text{ \AA}$, $b=10.21 \text{ \AA}$, $c=8.44 \text{ \AA}$ y $\beta=95.66^\circ$. Se nombra por primera vez este polimorfo como óxido de hierro épsilon (ϵ -Fe₂O₃) [79]. Posteriormente, Walter-Levy y Quemeneur sintetizan una mezcla de ϵ -Fe₂O₃ y α -Fe₂O₃ calentando una sal de sulfato de hierro hidratada ($6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [80]. En este trabajo se dan cuenta que la cantidad de grupos hidroxilos (OH) es crucial para la preparación de nanocristales de ϵ -Fe₂O₃.

En 1965, Trautman y Forestier dan a conocer la preparación de ϵ -Fe₂O₃ llevando a ebullición una disolución acuosa que contiene ferricianuro potásico $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, hipoclorito de sodio (NaClO, “lejía”) e hidróxido de potasio (KOH) [81]. El precipitado resultante se calienta de nuevo a 400°C y al cabo de un cierto tiempo se obtiene ϵ -Fe₂O₃. En condiciones similares y en el mismo año, Dézsi y Coey obtienen nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ con un tamaño de $\sim 13 \text{ nm}$. Éstas poseen una transición de Néel de 135°C y se transforman en hematita a 767°C [82].

Todos los métodos para sintetizar este material comparten la desventaja de no alcanzar purezas relativamente altas. Por tanto, se necesitan nuevas estrategias de síntesis para intentar lograr este objetivo. Aquí entra en juego el empleo de un medio mesoporoso donde queden albergadas las nanopartículas de óxido de hierro sin aglomerarse en exceso y que se promuevan fases menos estables. Este medio mesoporoso se trata de una matriz de sílice amorfa, la cual es capaz de soportar altas temperaturas de síntesis ($T < 1300^\circ\text{C}$) sin interactuar con el hierro en una atmósfera oxidante y a temperaturas [83]. Niznansky et al. [84] publican este método por primera vez en 1993 y estudian la estabilidad de nanopartículas de maguemitita encapsuladas en sílice amorfa a temperaturas hasta los 900°C . Esta idea es aprovechada en otros trabajos y en 1995 queda evidenciada la dependencia del crecimiento de ϵ -Fe₂O₃ con la distancia entre las nanopartículas y la restricción espacial del crecimiento de las mismas [83].

Además, se realizan trabajos comparando las purezas obtenidas mediante espectroscopía Mössbauer sintetizando nanopartículas embebidas en una matriz de sílice y sin ella, estableciendo que la ruta termodinámica más probable es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [85].

En 1998 se determina correctamente su estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red $a=5.095 \text{ \AA}$, $b=8.789 \text{ \AA}$, $c=9.437 \text{ \AA}$ [65]. En este trabajo, se fabrican nanopartículas de $\sim 30 \text{ nm}$ y se estudia la influencia que tienen las condiciones de preparación en la formación de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. También muestran que, mediante un tratamiento a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dispersas en un xerogel de sílice dan lugar a la formación de nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un bajo contenido en hematita. Esta fase es presentada como isomorfa del ferrato de galio (GaFeO_3) [86], del ferrato de aluminio (AlFeO_3) [87] y de la fase κ del óxido de aluminio ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$) [88]. En estas estructuras, los iones férricos ocupan cuatro posiciones distintas: una conforma un octaedro regular (Fe-R_{oc}), dos octaédricas con un cierto grado de distorsión (Fe-D1_{oc} , Fe-D2_{oc}) y una tetraédrica distorsionada (Fe_{te}) (Figura 1.4). En este sistema, el valor de los momentos magnéticos de las subredes cristalinas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son: $m(\text{Fe-R}_{\text{oc}})=3.7 \mu_B$; $m(\text{Fe-D1}_{\text{oc}})=-3.9 \mu_B$; $m(\text{Fe-D2}_{\text{oc}})=3.9 \mu_B$, $m(\text{Fe}_{\text{te}})=-2.4 \mu_B$ [50]. Por tanto, el momento magnético resultante proviene de la subred Fe-D1_{oc} y es similar (en magnitud) a las ferritas con estructura tipo espinela.

$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se presenta como un polimorfo intermedio entre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La transformación de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depende principalmente del grado de agregación de las nanopartículas precursoras de óxido de hierro [16,18,58]. Una matriz mesoporosa o recubrimientos superficiales pueden evitar la aglomeración de las nanopartículas y, por tanto, estabilizar este estado transitorio en favor de la formación de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta parece ser la razón por la cual la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se consigue con anterioridad en muestras en polvo. Relacionado con las propiedades magnéticas se determina que pertenece a la familia de materiales ferrimagnéticos no colineales, aunque no se excluye que las cuatro subredes magnéticas sean colineales ferrimagnéticos.

En 2004 se publica por primera vez la síntesis de muestras puras de partículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de manera reproducible con forma cilíndrica $\sim 130 \text{ nm}$ de tamaño [89] y nanopartículas con forma esférica $\sim 10 \text{ nm}$ de tamaño [90]. Este tipo de muestras se

obtienen mediante el método sol-gel acompañado de un tratamiento térmico a altas temperaturas ($T > 800$ °C). Mediante un detallado estudio magnético y estructural en función de la temperatura, [67] se establece que ϵ -Fe₂O₃ es un material ferrimagnético colineal por encima de 150 K con un campo coercitivo de 20 kOe a temperatura ambiente. Por el contrario, por debajo de 80 K sigue un orden magnético incommensurado tipo onda cuadrada [58,68]. Esta transición magnética es de segundo orden y se debe a ligeras distorsiones de las posiciones tetraédricas y una de las octaédricas [67]. Cuando el material transita a bajas temperaturas sufre un “colapso” del campo coercitivo disminuyendo su valor prácticamente a cero. Por debajo de esta temperatura, vuelve a aumentar la coercitividad, pero no alcanza los 20 kOe que se observa a temperatura ambiente [16,68].

Todos estos trabajos se basan en la síntesis de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ en polvo. No es hasta 2014 [64] cuando se consigue obtener una película epitaxial de ϵ -Fe₂O₃ sobre un sustrato de titanato de estroncio (SrTiO₃=STO) orientado en la cara (111), utilizando una capa delgada de AlFeO₃ que, al ser isomorfo de ϵ -Fe₂O₃, acopla perfectamente con sus parámetros de red y actúa como una capa semilla. Con este tipo de muestras se realizan medidas satisfactorias de ferroelectricidad y se presenta ϵ -Fe₂O₃ como un material multiferroico a temperatura ambiente [64]. Por tanto, es posible controlar las propiedades magnéticas y eléctricas al mismo tiempo.

En los últimos tres años surgen algunos trabajos en los que se obtiene este material tanto por síntesis química como fabricación por mecanismos físicos. A los primeros métodos de obtención de este material, el método sol-gel [61] y el método sol-gel combinado con síntesis tipo micela inversa [60,66,91], se les une un crecimiento por deposición de láser pulsado [62,64,92], otro por deposición química en fase vapor [71,74,93], y por último una síntesis por plasma dinámico [94]. En todos estos métodos no solamente se investiga la síntesis, sino también se hace énfasis en el estudio de las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y las aplicaciones relacionadas. Con esto se descubre, por ejemplo, que es un semiconductor *tipo p* con una energía del gap de ~ 2.1 eV (similar a la hematita) [71], o que la frecuencia de resonancia ferromagnética cae en el rango de los mTHz (rango que se va a emplear en el futuro en comunicaciones *wireless* de alta frecuencia) [75–77].

En la actualidad, debido a las interesantes propiedades que presenta este óxido de hierro III, la investigación sobre este material no sólo se basa en nuevos métodos de síntesis o en la mejora de los ya existentes, sino también en la realización de experimentos enfocados a futuras aplicaciones. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son imanes permanentes [95], tecnología de los semiconductores [57,71], antenas con absorción de ondas de altas frecuencias [75–77], agente efectivo para producir hidrógeno como combustible partiendo de la foto-descomposición catalítica de la molécula de agua [57], y sensor selectivo de NO₂ [73].

Asimismo, se acaban de abrir otros campos de estudio interesantes relacionados con la fase ϵ -Fe₂O₃ en arqueomagnetismo, paleomagnetismo y magnetismo en rocas. En 2014, se detecta la presencia de micropartículas de ϵ -Fe₂O₃ en unas cerámicas históricas chinas esmaltadas de color negro producidas en Jianyang [96]. Jianyang es un territorio perteneciente a la provincia china de Fujian. Los hornos que manufacturan estas cerámicas tienen una gran historia y son muy famosos e importantes en la vida cotidiana de la época, especialmente en el periodo gobernado por la dinastía Song (960 -1279). Los objetos de cerámica tienen un alto valor añadido en aquel periodo, tanto, que las joyas de la corona son unas tazas de té hechas de esta cerámica negra esmaltada.

El resultado principal de este artículo muestra la identificación de ϵ -Fe₂O₃ en ciertas zonas de las cerámicas mediante microdifracción de rayos X y el estudio se centra en cómo se forma este polimorfo de óxido de hierro III en aquella época. Se examina el sistema de producción de cerámicas, se tiene en cuenta los materiales precursores y la temperatura de tratamiento. Las temperaturas alcanzadas en estos hornos se estima que están cercanas a los ~ 1300 °C. Temperaturas aptas y suficientes para poder formar partículas de ϵ -Fe₂O₃.

En relación a los materiales precursores, la cerámica está compuesta mayoritariamente por sílice donde se encuentran un gran número de distintos compuestos como son óxidos de hierro, óxidos de titanio, silicatos de hierro, feldespatos, etcétera. Al igual que ocurre en la síntesis sintética de ϵ -Fe₂O₃, esa sílice presente en la cerámica china actúa como una matriz que evita la excesiva agregación de las partículas en determinadas zonas. Además, la presencia de otros elementos con los que pueden interaccionar como son el titanio o el aluminio (por ejemplo), podrían

tener su influencia y conferir a la estructura de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ un cierto grado de estabilidad química adicional, tanto con la temperatura como con el tamaño. Esta es posiblemente la razón por la que los tamaños de las partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ encontradas en estas cerámicas se encuentren en el rango micrométrico. En este trabajo también se presenta el primer espectro Raman de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de tamaño micrométrico. Esto no se logra con anterioridad dado que las muestras sintéticas de menor tamaño de partícula y estabilidad no soportan valores relativamente altos de potencia de láser para poder realizar las medidas Raman, transformándose en hematita rápidamente al irradiar.

En 2016, se publica un artículo donde se crecen micropartículas sintéticas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sobre sustratos de silicio mediante el método sol-gel [61]. Gracias a este tamaño y a la separación relativamente grande entre partículas, es posible la obtención del espectro Raman de una micropartícula de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aislada. El espectro Raman es muy parecido al presentado por Dejoie et al. [96], pero difiere en el número de bandas y en sus posiciones relativas [61]. Si se trata de partículas puras de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en ambos trabajos, los espectros Raman obtenidos al poseer el mismo tamaño aproximadamente, deben ser muy parecidos. Por tanto, se llega a la conclusión de que existen elementos sustituyentes en la estructura cristalina de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en las cerámicas chinas, ya que las reflexiones de la estructura ortorrómbica de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ concuerdan con los resultados de microdifracción de rayos X presentados. De aquí se desprende la posibilidad de encontrar $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aunque no sea de forma pura, en todas las cerámicas que reúnan las mismas condiciones de fabricación.

En relación con el arqueomagnetismo, en el año 2007, se identifica la existencia de un compuesto que posee una alta coercitividad y una temperatura de Curie cercana a los 200 °C [97,98]. Esta fase es conocida como HCSLT (*high coercivity, thermally stable, low unblocking temperature*) y está presente en numerosos restos arqueológicos repartidos por todo el mundo [97]. En 2017, se publica un artículo donde se presentan medidas magnéticas en función de la temperatura y espectros Raman realizados en muestras embutidas y pulidas donde la fase HCSLT está presente [99]. Los espectros Raman obtenidos en diversas áreas coinciden con los obtenidos para $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por Dejoie et al. [96]. Por tanto, parece ser que la fase HCSLT resulta ser óxido de hierro $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sustituida con algún elemento en su red que le aporta estabilidad térmica y química.

En este mismo año, se descubre un nuevo mineral, denominado Luogufengita [17]. Un nanomineral polimorfo del Fe_2O_3 y que presenta un valor de campo coercitivo gigante. En este trabajo se analiza la composición de este mineral que posee analogías estructurales con $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con una sustitución catiónica de magnesio, aluminio y titanio de la forma $\text{Fe}_{1.71}\text{Al}_{0.24}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$. El diámetro de este mineral varía entre 20 y 120 nm y procede de la escoria de basaltos del periodo tardío del Pleistoceno (~10000 aC), en el Complejo Volcánico Menan (Rexburg, Idaho).

Recopilando todos estos resultados y conclusiones se puede afirmar que $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, aunque no sea en forma pura, está presente en la naturaleza y en nuestra historia. Aún queda mucho trabajo relacionado con su síntesis a gran escala y sus aplicaciones. Pero debido a su simpleza estequiométrica al tratarse de un Fe_2O_3 , se piensa que puede hacer grandes aportaciones a la industria y en la nanotecnología una vez que se supere el desconocimiento de sus propiedades en general, así como de sus aplicaciones futuras.

1.3. Objetivos y organización de la tesis

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de muestras ricas en fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante el método de síntesis química sol-gel basado en un solo paso y donde los procesos de hidrólisis y policondensación se producen a temperatura ambiente. Con esto se pretende buscar la máxima pureza posible compartiendo sencillez en su elaboración, sostenibilidad y reproducibilidad. Primeramente, se elabora una receta soportada en un medio básico para la obtención de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en polvo. La razón reside en que toda la caracterización encontrada en la literatura científica relacionada con $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizada por el método sol-gel, está realizada sobre muestras en polvo. Como se trata de un material relativamente nuevo, es necesario caracterizarlo previamente y comparar con los datos aportados por otros trabajos. Dentro de este análisis, aparte de emplear técnicas donde ya se conocen sus propiedades magnéticas y estructurales (por ejemplo, espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y magnetómetro SQUID), se añade al estudio de las propiedades estructurales de este polimorfo técnicas donde no se conocen sus características o resultados. Son los casos de la absorción de rayos X y la microscopía confocal Raman. Se tratan de técnicas precisas con una gran resolución y que aportan gran cantidad de información estructural como son cristalinidad, tamaño de partícula, porcentaje de fase, distribución de partículas en la muestra, geometría, orientación

preferente, etcétera. Por tanto, se aporta una nueva concepción estructural de este extraño y elusivo polimorfo. Una vez realizada esta caracterización, se diseñan rutas sintéticas para depositar ϵ -Fe₂O₃ a modo de recubrimiento sobre sustratos sin importar su naturaleza o una geometría definida para buscar una gran versatilidad en el modo de aplicación. En este trabajo se utilizan sustratos de silicio por comodidad y facilidad de implantación en una posible aplicación futura. Las rutas sintéticas siguen diversas estrategias basadas básicamente en evitar la excesiva agregación de las nanopartículas para favorecer el crecimiento de ϵ -Fe₂O₃ mediante la adición de un surfactante (cetrametil bromuro, CTAB) y de un polialcohol (glicerol). Acorde con este enfoque se controlan los parámetros de síntesis como son la temperatura, el tiempo de reacción, la velocidad de agitación magnética de la disolución, el espesor de película, la temperatura de densificación, etcétera.

Las muestras sintetizadas se estudian tanto magnética como estructuralmente, correlacionando ambas propiedades. Las técnicas de caracterización estructural son la difracción de rayos X, la absorción de rayos X, la espectroscopía Mössbauer, la microscopía electrónica de transmisión y la microscopía Raman confocal. Aunque también se complementa morfológica y estructuralmente con medidas realizadas con un microscopio electrónico de barrido y de fuerzas atómicas. Con esto se pretende no solo estudiar la fase ϵ -Fe₂O₃, sino diferenciarla de los demás polimorfos de óxido de hierro III ya que en la mayoría de los casos aparece mezclada. Este factor es determinante sobre todo en los primeros estadios de este trabajo debido a la poca literatura científica correspondiente a la caracterización de ϵ -Fe₂O₃.

Dadas las interesantes propiedades magnéticas que posee este polimorfo se realiza una caracterización magnética con la temperatura mediante magnetómetros SQUID y de muestra vibrante. Con los datos arrojados por estas técnicas sumadas a las anteriores (estructurales), se lleva a cabo una correlación global de los resultados. La técnica de caracterización clave a lo largo de la tesis es la microscopía Raman confocal debido a que se trata de una técnica no destructiva con carácter local que aporta una gran cantidad de información estructural, no necesita preparación previa de las muestras y las medidas se realizan en condiciones ambientales.

Por último, se estudia la influencia que posee este polimorfo en otras disciplinas como son el paleomagnetismo y arqueomagnetismo. Sorprendentemente, las propiedades magnéticas y estructurales de ϵ -Fe₂O₃ aparecen en restos arqueológicos con relativa frecuencia. Estos datos resultan ser interesantes para estudios basados en marcadores de la paleointensidad o remanencia encontrada en rocas magnéticas, entre otros. Este campo acaba de descubrirse para la fase ϵ -Fe₂O₃ y estudiar la razón de su estabilidad en la naturaleza o encontrada en enclaves arqueológicos, resulta útil para conocer más profundamente este material.

La presentación de los resultados en relación a los objetivos establecidos se estructura en ocho capítulos, como sigue:

⇒ En este primer capítulo se presenta una breve introducción a la tesis, incidiendo en la importancia que poseen los óxidos en general y los óxidos de hierro III. Se hace énfasis en las propiedades físicas y aplicaciones de la fase ϵ -Fe₂O₃ con una revisión histórica desde su descubrimiento hasta la actualidad. También se exponen los objetivos principales de la tesis y la organización de la misma.

⇒ En el segundo capítulo se introduce de manera general el método de síntesis sol-gel empleado en este trabajo. Después, se describe en detalle la síntesis dependiendo del tipo de muestras a obtener. El conocimiento previo según la literatura de todas las muestras de ϵ -Fe₂O₃ obtenidas mediante sol-gel es en forma de polvo. Por ello, se desarrollan una serie de rutas sintéticas donde se fabrica ϵ -Fe₂O₃ en capa fina sobre sustratos de silicio mediante el procedimiento sol-gel y se aplica por *dip-coating*. Se diseñan los procesos y se ajustan los parámetros de síntesis determinantes en medio ácido. También se elabora una receta sol-gel en medio básico para la obtención de polvo. Con ello se pretende, aparte de realizar una caracterización estructural y magnética, comparar los resultados obtenidos con los demás estudios concernientes a este polimorfo ya publicados. Por tanto, se presentan diversas recetas y métodos de aplicación de esta fase dependiendo del tipo de muestra.

También se describen en este capítulo las técnicas de caracterización empleadas a lo largo de la tesis, incluyendo una breve explicación de los fundamentos físicos que las sustentan y las condiciones de medida usadas en cada caso.

⇒ El capítulo tercero está dedicado a la síntesis de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en forma de polvo. Se presenta una síntesis con la que se obtiene una pureza cercana al 90% y se lleva a cabo una caracterización estructural y magnética con la temperatura. Esta receta sol-gel destaca por su facilidad, bajo coste y la posibilidad de crecer este material en grandes cantidades. Todos estos resultados se comparan con los obtenidos en otros trabajos y resultan cruciales para la comprensión de los resultados abordados en el resto de los capítulos.

⇒ El capítulo cuarto es el más importante en relación a la repercusión que posee en esta tesis doctoral. En él se desarrolla una novedosa síntesis sol-gel utilizando el surfactante CTAB para obtener micropartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ facetadas en las que, gracias a su tamaño y a la distancia relativamente grande entre las mismas, se realizan experimentos Raman *in-situ* en función de la temperatura y de la potencia del láser incidente. Gracias a los resultados obtenidos con la técnica Raman se obtienen correlaciones entre las propiedades estructurales y magnéticas. Esto resulta interesante teniendo en cuenta que se emplea una espectroscopía óptica.

⇒ En el capítulo quinto se analiza la influencia de utilizar un polialcohol (glicerol) en una receta sol-gel desarrollada en este trabajo. Con esto se obtienen muestras puras de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en una ventana de tratamiento térmico determinada y se limitan los puntos en los que se forma la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y cuando transita a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se presenta una caracterización morfológica, estructural y magnética en función de la temperatura desde temperatura ambiente hasta 1200 °C. Gracias a la pureza obtenida se investiga la transición magnética que posee $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a baja temperatura mediante absorción de rayos X.

⇒ El capítulo sexto se centra en el estudio de la fabricación de muestras en forma de película delgada utilizando simultáneamente CTAB y glicerol. Se analiza también la pureza de las muestras mediante espectroscopía Mössbauer y absorción de rayos X y se estudian sus propiedades físicas en función del tiempo de agitación del sol.

⇒ En el capítulo séptimo se investiga qué características posee $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando aparece en muestras arqueológicas de diferentes épocas y lugares. Las propiedades estructurales y magnéticas son ligeramente distintas si se comparan con las estudiadas en muestras sintéticas. En estas muestras arqueológicas es bastante común la existencia

de una fase magnética con baja temperatura de Curie y con una alta coercitividad, nombrada desde su descubrimiento como HCSLT. Gracias a este trabajo se sabe que esta fase es ϵ -Fe₂O₃ sustituida con otros elementos en su estructura cristalina, probablemente con titanio. Al final del capítulo se desarrollan diversas recetas con el objetivo de crecer partículas de α -Fe₂O₃ y ϵ -Fe₂O₃ sustituidas con titanio y probar así su naturaleza mediante microscopía Raman confocal. Estos resultados se comparan con los obtenidos en los restos arqueológicos y presentan grandes similitudes con los logrados de manera sintética.

⇒ En el octavo y último capítulo se hace un resumen de los resultados más relevantes extraídos de los capítulos anteriores y se elaboran las conclusiones generales de la tesis.

1.4. Referencias del capítulo I

- [1] Hwang H. Y., Iwasa Y., Kawasaki M., Keimer B., Nagaosa N. and Tokura Y., Emergent phenomena at oxide interfaces, *Nature Materials* **11**, 103–113 (2012)
- [2] Cyrot M., Theory of Mott transition: applications to transition metal oxides, *Le Journal de Physique* **33**, 125–134 (1972)
- [3] Martins C., Aichhorn M. and Biermann S., Coulomb correlations in 4d and 5d oxides from first principles or how spin–orbit materials choose their effective orbital degeneracies, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 263001 (2017)
- [4] Morgulis N., The Schottky effect for composite semi-conductor electron emitters, *Journal of Physics* **XI**, 67–71 (1946)
- [5] Fiebig M., Lottermoser T., Meier D. and Trassin M., The evolution of multiferroics, *Nature Reviews Materials* **1**, 16046 (2016)
- [6] Bardeen J., Cooper L. N. and Schrieffer J. R., Theory of superconductivity, *Physical Review* **108**, 1175–1204 (1957)
- [7] Aono M. and Ariga K., The way to nanoarchitectonics and the way of nanoarchitectonics, *Advanced Materials* **28**, 989–992 (2016)
- [8] Roebroeks W., Sier M. J., Nielsen T. K., De Loecker D., Pares J. M., Arps C. E. S. and Mucher H. J., Use of red ochre by early Neandertals, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 1889–1894 (2012)

- [9] Zysler R. D., Vasquez Mansilla M. and Fiorani D., Surface effects in α -Fe₂O₃ nanoparticles, *The European Physical Journal B* **41**, 171–175 (2004)
- [10] Meng F., Li J., Cushing S. K., Bright J., Zhi M., Rowley J. D., Hong Z., Manivannan A., Bristow A. D. and Wu N., Photocatalytic water oxidation by hematite/reduced graphene oxide composites, *ACS Catalysis* **3**, 746–751 (2013)
- [11] Thapa D., Palkar V., Kurup M. and Malik S., Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route, *Materials Letters* **58**, 2692–2694 (2004)
- [12] Lowrie W., Fundamentals of geophysics, *Eos, Transactions American Geophysical Union* **79**, 187 (1998)
- [13] Bragg W. H., The structure of magnetite and the spinels, *Nature* **95**, 561 (1915)
- [14] Bragg W. H. and Bragg W. L., *X-rays and crystal structure*. edited by Bell G. and Sons, London (1918)
- [15] Verwey E. J. W., Electronic conduction of magnetite (Fe₃O₄) and its transition point at low temperatures, *Nature* **144**, 327–328 (1939)
- [16] MacHala L., Tucek J. and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: a review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [17] Xu H., Lee S. and Xu H., Luogufengite: a new nano-mineral of Fe₂O₃ polymorph with giant coercive field, *American Mineralogist* **102**, 711–719 (2017)
- [18] Zboril R., Mashlan M. and Petridis D., Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications, *Chemistry of Materials* **14**, 969–982 (2002)
- [19] Coey J. M. D. and Sawatzky G. A., A study of hyperfine interactions in the system (Fe_{1-x}Rh_x)₂O₃, using the Mössbauer effect, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 2386–2407 (1971)
- [20] Ozdemir O., Dunlop D. J. and Berquo T. S., Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **9**, Q10Z01 (2008)
- [21] Sivula K., Le Formal F. and Gratzel M., Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes, *Chemistry & Sustainability-Energy & Materials* **4**, 432–449 (2011)
- [22] Gilbert B., Frandsen C., Maxey E. R. and Sherman D. M., Band-gap measurements of bulk and nanoscale hematite by soft X-ray spectroscopy, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **79**, 1–7 (2009)
- [23] Glasscock J. A., Barnes P. R. F., Plumb I. C., Bendavid A. and Martin P. J., Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition, *Thin Solid Films* **516**, 1716–1724 (2008)

- [24] Shinde S. S., Bansode R. A., Bhosale C. H. and Rajpure K. Y., Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photoelectrochemical solar cells, *Journal of Semiconductors* **32**, 13001 (2011)
- [25] Rettig F. and Moos R., α -iron oxide: an intrinsically semiconducting oxide material for direct thermoelectric oxygen sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* **145**, 685–690 (2010)
- [26] Chen H., Zhao Y., Yang M., He J., Chu P. K., Zhang J and Wu S., Glycine-assisted hydrothermal synthesis of peculiar porous α -Fe₂O₃ nanospheres with excellent gas-sensing properties, *Analytica Chimica Acta* **659**, 266–273 (2010)
- [27] Wu Z., Yu K., Zhang S. and Xie Y., Hematite hollow spheres with a mesoporous shell: Controlled synthesis and applications in gas sensor and lithium ion batteries, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11307–11313 (2008)
- [28] Tan O. K., Cao W., Zhu W., Chai J. W. and Pan J. S., Ethanol sensors based on nano-sized α -Fe₂O₃ with SnO₂, ZrO₂, TiO₂ solid solutions, *Sensors and Actuators B: Chemical* **93**, 396–401 (2003)
- [29] Chen J., Xu L., Li W. and Gou X., α -Fe₂O₃ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications, *Advanced Materials* **17**, 582–586 (2005)
- [30] Huo L., Li W., Lu L., Cui H., Xi S., Wang J., Zhao B., Shen Y. and Lu Z., Preparation, structure, and properties of three-dimensional ordered α -Fe₂O₃ nanoparticulate film, *Chemistry of Materials* **12**, 790–794 (2000)
- [31] Zhong Z., Ho J., Teo J., Shen S. and Gedanken A., Synthesis of porous α -Fe₂O₃ nanorods and deposition of very small gold particles in the pores for catalytic oxidation of CO, *Chemistry of Materials* **19**, 4776–4782 (2007)
- [32] Sprain C. J., Feinberg J. M., Renne P. R. and Jackson M., Importance of titanohematite in detrital remanent magnetizations of strata spanning the Cretaceous-Paleogene boundary, Hell Creek region, Montana, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **17**, 660–678 (2016)
- [33] Gong X., Li J., Lin Y., Liu X., Chen L., Li J. and Li D., Formation of highly crystalline maghemite nanoparticles from ferrihydrite in the liquid phase, *Chinese Science Bulletin* **59**, 3904–3911 (2014)
- [34] Parkinson G. S., Iron oxide surfaces, *Surface Science Reports* **71**, 272–365 (2016)
- [35] Jorgensen J-E., Mosegaard L., Thomsen L. E., Jensen T. R. and Hanson J. C., Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: an in situ X-ray powder diffraction study, *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 180–185 (2007)
- [36] Morales M. P., Pecharroman C., Carreño T. G. and Serna C. J., Structural characteristics of uniform γ -Fe₂O₃ particles with different axial (length/width) ratios, *Journal of Solid State Chemistry* **108**, 158–163 (1994)

- [37] Shafi kurikka V. P. M., Ulman A., Dyal A., Yan X., Yang N-L., Estournes C., Fournes L., Wattiaux A., White H. and Rafailovich M., Magnetic enhancement of γ -Fe₂O₃ nanoparticles by sonochemical coating, *Chemistry of Materials* **14**, 1778–1787 (2002)
- [38] Van Oosterhout G. W. and Rooijamans C. J. M., A new superstructure in gamma-ferric oxide, *Nature* **181**, 44 (1958)
- [39] Grau-Crespo R., Al-Baitai A. Y., Saadoune I. and De Leeuw N. H., Vacancy ordering and electronic structure of γ -Fe₂O₃ (maghemite): a theoretical investigation, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 255401 (2010)
- [40] Morup S., Oxborrow C. A., Hendriksen P. V., Pedersen M. S., Hanson M. and Johansson C., Magnetic and mechanical coupling between ultrafine maghemite particles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **52**, 287–294 (1995)
- [41] Morup S., Bodker F., Hendriksen P. V. and Linderroth S., Spin-glass-like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized maghemite particles, *Physical Review B* **52**, 287–294 (1995)
- [42] Tronc E., Jolivet J. P. and Livage J., Mössbauer investigation of the $\gamma \rightarrow \alpha$ -Fe₂O₃ transformation in small particles, *Hyperfine Interactions* **54**, 737–740 (1990)
- [43] Cornell R. M. and Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. WILEY-VCH (1996)
- [44] Serna C. J. and Morales M. P., Maghemite (γ -Fe₂O₃): a versatil magnetic colloidal material, *Surface and Colloid Science and Colloid Science*, vol 17. edited by Matijevic E. and Borkovec M. Springer, Boston, MA (2013)
- [45] Hafeli U., Schutt W., Teller J. and Zborowski M., *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Springer, US (1997)
- [46] Safarik I. and Safarikova M., Invited review magnetic nanoparticles and biosciences, *Monatshefte für Chemie* **759**, 737–59 (2002)
- [47] Pankhurst Q. A., Connolly J. and Jones S. K., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R167–181 (2003)
- [48] Gupta A. K. and Gupta M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials* **26**, 3995–4021 (2005)
- [49] Mornet S., Vasseur S., Grasset F. and Duguet E., Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy, *Journal of Materials Chemistry* **14**, 2161–2175 (2004)
- [50] Tucek J., Zboril R., Namai A. and Ohkoshi S-I., ϵ -Fe₂O₃: an advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling, *Chemistry of Materials* **22**, 6483–6505 (2010)

- [51] Svendsen M. B., Beta-Fe₂O₃-eine neue eisen(III)oxyd-struktur, *Die Naturwissenschaften* **45**, 542 (1958)
- [52] Malina O., Tucek J., Jakubec P., Kaslik J., Medrik I., Tokoro H., Yoshikiyo M., Namai A., Ohkoshi S-I. and Zboril R., Magnetic ground state of nanosized β -Fe₂O₃ and its remarkable electronic features, *RSC Advances* **5**, 49719 (2015)
- [53] Lee C. W., Lee K. W. and Lee J. S., Optoelectronic properties of β -Fe₂O₃ hollow nanoparticles, *Materials Letters* **62**, 2664–2666 (2008)
- [54] Carraro G., Sugrañez R., Maccato C., Gasparotto A., Barreca D., Sada C., Cruz-Yusta M. and Sánchez L., Nanostructured iron(III) oxides: from design to gas- and liquid-phase photocatalytic applications, *Thin Solid Films* **564**, 121–127 (2014)
- [55] Rahman M. M., Jamal A., Khan S. B. and Faisal M., Fabrication of chloroform sensor based on hydrothermally prepared low-dimensional β -Fe₂O₃ nanoparticles, *Superlattices and Microstructures* **50**, 369–376 (2011)
- [56] Carraro G., Barreca D., Cruz-Yusta M., Gasparotto A., Maccato C., Morales J., Sada C. and Sanchez L., Vapor-phase fabrication of β -iron oxide nanopyrramids for lithium-ion battery anodes, *Chemical Physics and Physical Chemistry* **13**, 3798–3801 (2012)
- [57] Carraro G., Maccato C., Gasparotto A., Montini T., Turner S., Lebedev O. I., Gombac V., Adami G., Van Tendeloo G., Barreca D. and Fornasiero P., Enhanced hydrogen production by photoreforming of renewable oxygenates through nanostructured Fe₂O₃ polymorphs, *Advanced Functional Materials* **24**, 372–378 (2014)
- [58] Tucek J., Ohkoshi S-I. and Zboril R., Room-temperature ground magnetic state of ϵ -Fe₂O₃: in-field Mössbauer spectroscopy evidence for collinear ferrimagnet, *Applied Physics Letters* **99**, 2012–2015 (2011)
- [59] Namai A., Yoshikiyo M., Yamada K., Sakurai S., Goto T., Yoshida T., Miyazaki T., Nakajima M., Suemoto T., Tokoro H. and Ohkoshi S-I., Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation, *Nature Communications* **3**, 1035 (2012)
- [60] Sakurai S., Tomita K., Hashimoto K., Yashiro H. and Ohkoshi S-I., Preparation of the nanowire form of ϵ -Fe₂O₃ single crystal and a study of the formation process, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 20212–20216 (2008)
- [61] Lopez-Sanchez J., Serrano A., del Campo A., Abuin M., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ϵ -Fe₂O₃ micro- and nanoparticles, *Chemistry of Materials* **28**, 511-518 (2016)

- [62] Corbellini L., Lacroix C., Harnagea C., Korinek A., Botton G. A., Menard D. and Pignolet A., Epitaxially stabilized thin films of ϵ -Fe₂O₃ (001) grown on YSZ (100), *Scientific Reports* **7**, 3712 (2017)
- [63] Gich M., Gazquez J., Roig A., Crespi A., Fontcuberta J., Idrobo J. C., Pennycook S. J., Varela M., Skumryev V. and Varela M., Epitaxial stabilization of ϵ -Fe₂O₃ (001) thin films on SrTiO₃ (111), *Applied Physics Letters* **96**, 2008–2011 (2010)
- [64] Gich M., Fina I., Morelli A., Sanchez F., Alexe M., Gazquez J., Fontcuberta J. and Roig A., Multiferroic iron oxide thin films at room temperature, *Advanced Materials* **3**, 4645–4652 (2014)
- [65] Tronc E., Chane C. and Jolivet J. P., Structural and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃, *Journal of Solid State Chemistry* **104**, 93–104 (1998)
- [66] Ohkoshi S. and Tokoro H., Hard magnetic ferrite: ϵ -Fe₂O₃, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **86**, 897–907 (2013)
- [67] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martín, Marero D. and Nogues J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **98**, 1–5 (2005)
- [68] Gich M., Frontera C., Roig A., Taboada E., Molins E., Rechenberg H. R., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., Ritter C., Hardy V., Sort J., Skumryev V. and Nogues J., High- and low-temperature crystal and magnetic structures of ϵ -Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties, *Chemistry of Materials* **3**, 3889–3897 (2006)
- [69] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 14414 (2015)
- [70] Lopez-Ortega A., Lottini E., Fernandez C. D. J. and Sangregorio C., Exploring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles for the development of a rare-earth-free permanent magnet, *Chemistry of Materials* **27**, 4048–4056 (2015)
- [71] Korte D., Carraro G., Maccato C. and Franko M., Determination of thermo-optical and transport parameters of ϵ iron(III) oxide-based nanocomposites by beam deflection spectroscopy, *Optical Materials* **42**, 370–375 (2015)
- [72] Maccato C., Carraro G., Peddis D., Varvaro G. and Barreca D., Magnetic properties of ϵ iron(III) oxide nanorod arrays functionalized with gold and copper(II) oxide, *Applied Surface Science* **427**, 890–897 (2017)

- [73] Peeters D., Barreca D., Carraro G., Comini E., Gasparotto A., Maccato C., Sada C. and Sberveglieri G., Au/ ϵ -Fe₂O₃ nanocomposites as selective NO₂ gas sensors, *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 11813–11819 (2014)
- [74] Barreca D., Carraro G., Gasparotto A., Maccato C., Rossi F., Salviati G., Tallarida M., Das C., Fresno F., Korte D., Stangar U. L., Franko M. and Schmeisser D., Surface functionalization of nanostructured Fe₂O₃ polymorphs: from design to light-activated applications, *ACS Applied Materials and Interfaces* **5**, 7130–7138 (2013)
- [75] Afsar M. N., Korolev K. A., Namai A. and Ohkoshi S-I., Millimeter-wave ferromagnetic absorption of epsilon aluminum iron oxide nano ferrites, *IEEE Transactions on Magnetics* **47**, 2588–2591 (2011)
- [76] Namai A. and Ohkoshi S-I., High-frequency millimeter wave absorber composed of a new series of iron oxide nanomagnets, *Advanced Trends in Wireless Communications*, vol 3. edited by Khatib M., InTech, 493-504 (2011)
- [77] Yoshikiyo M., Namai A. and Ohkoshi S-I., Unusual temperature dependence of zero-field ferromagnetic resonance in millimeter wave region on Al-substituted ϵ -Fe₂O₃, *Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications*, edited by Yaln O, InTech, 195-210 (2013)
- [78] Forestier H. and Guiot-Guillain G., New ferromagnetic variety of ferric oxide, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Paris* **199**, 720 (1934)
- [79] Schrader R. and Buttner G., Eine neue eisen(III)-oxidphase: ϵ -Fe₂O₃, *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **320**, 220–234 (1963)
- [80] Walter-Levy E. and Quemeneur .L, Measurements of ϵ -Fe₂O₃ powder diffraction pattern, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Paris* **257**, 3409–3413 (1963)
- [81] Trautmann J. M. and Forestier H., Nouvelle préparation et étude de l'oxyde ϵ -Fe₂O₃, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Paris* **261**, 4423–4425 (1965)
- [82] Dezsai I. and Coey J. M. D., Magnetic and thermal properties of ϵ -Fe₂O₃, *Physica Status Solidi (A)-Applied Research* **15**, 681–685 (1973)
- [83] Chaneac C., Tronc E. and Jolivet J. P., Thermal behavior of spinel iron oxide-silica composites, *Nanostructured Materials* **6**, 715–718 (1995)
- [84] Niznansky D., Rehspringer J. L. and Drillon M., Preparation of magnetic nanoparticles (gamma-Fe₂O₃) in the silica matrix, *IEEE Transactions on Magnetics* **30**, 821–823 (1994)
- [85] Zboril R., Mashlan M., Barcova K. and Vujtek M., Thermally induced solid-state syntheses of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their transformation to α -Fe₂O₃ via ϵ -Fe₂O₃, *Hyperfine Interactions* **139**, 597–606 (2002)
- [86] Powder Diffraction File No. 30-24, JCPDS-International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA (1993)

- [87] Bertaut E. F., Bassi G., Buisson G., Chappert J., Delapalme A., Pauthenet R., Rebouillat H. P. and Aleonard R., Étude par effet Mössbauer, rayons X, diffraction neutronique et mesures magnétiques de $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$, *Journal of Physics France* **27**, 433–448 (1966)
- [88] Ollivier B., Retoux R., Lacorre P., Massiot D. and Ferey G., Crystal structure of κ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study, *Journal of Materials Chemistry* **7**, 1049–1056 (1997)
- [89] Jin J., Ohkoshi S-I. and Hashimoto K., Giant coercive field of nanometer-sized iron oxide, *Advanced Materials* **16**, 48–51 (2004)
- [90] Popovici M., Gich M., Niznansky D., Roig A., Savii C., Casas L., Molins E., Zaveta K., Enache C., Sort J., de Brion S., Chouteau G. and Nogues J., Optimized synthesis of the elusive ϵ - Fe_2O_3 phase via sol-gel chemistry, *Chemistry of Materials* **16**, 5542–5548 (2004)
- [91] Ohkoshi S-I., Sakurai S., Jin J. and Hashimoto K., The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ϵ - Fe_2O_3 nanocrystals that exhibit a huge coercive field, *Journal of Applied Physics* **97**, 8–11 (2005)
- [92] Thai T. M. N., Nguyen D. T., Lee N-S., Rhyee J-S., Song J. and Kim H-J., Stabilization of metastable ϵ - Fe_2O_3 thin films using a GaFeO_3 buffer, *Journal of Applied Physics* **120**, 185304 (2016)
- [93] Barreca D., Carraro G., Peeters D., Gasparotto A., Maccato C., Kessels W. M. M., Longo V., Rossi F., Bontempi E., Sada C. and Devi A., Surface decoration of ϵ - Fe_2O_3 nanorods by CuO via a two-Step CVD/Sputtering Approach, *Chemical Vapor Deposition* **20**, 313–319 (2014)
- [94] Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. and Gukov M., Plasma dynamic synthesis of iron oxides in a discharge plasma jet with possibility to control final phase composition, *Journal of Physics: Conference Series* **830**, 12116 (2017)
- [95] Sakurai S., Shimoyama J-I., Hashimoto K. and Ohkoshi S-I., Large coercive field in magnetic-field oriented ϵ - Fe_2O_3 nanorods, *Chemical Physics Letters* **458**, 333–336 (2008)
- [96] Dejoie C., Sciau P., Li W., Noe L., Mehta A., Chen K., Luo H., Kunz M., Tamura N. and Liu Z., Learning from the past: Rare ϵ - Fe_2O_3 in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares, *Scientific Reports* **4**, 4941 (2014)
- [97] McIntosh G., Kovacheva M., Catanzariti G., Osete M. L. and Casas L., Widespread occurrence of a novel high coercivity, thermally stable, low unblocking temperature magnetic phase in heated archeological material, *Geophysical Research Letters* **34**, L21302 (2007)
- [98] McIntosh G., Kovacheva M., Catanzariti G., Donadini F. and Osete M. L., High coercivity remanence in baked clay materials used in archeomagnetism, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12**, Q02003 (2011)

[99] Lopez-Sanchez J., McIntosh G., Osete M. L., del Campo A., Villalain J. J., Perez L., Kovacheva M. and Rodriguez de la Fuente O., Epsilon iron oxide: origin of the high coercivity stable low Curie temperature magnetic phase found in heated archeological materials, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **18**, 2646-2656 (2017)

Capítulo II

2. Método de síntesis sol-gel, preparación de muestras y técnicas de caracterización

2.1. Procedimiento general de síntesis sol-gel

El método de síntesis sol-gel es una técnica sencilla de preparación de óxidos metálicos (simples o mixtos), ya sea en forma de película delgada, polvo o monolito. La síntesis de nanopartículas mediante sol-gel es un método económico y eficaz con un amplio rango de variación de parámetros de síntesis, permitiendo trabajar en condiciones ambientales. Todos estos motivos lo convierten en un mecanismo adecuado para conseguir las diferentes fases de óxido de hierro III. Además, posee la ventaja frente a otras técnicas que pueden obtenerse muestras en polvo, en monolito o en película delgada, dependiendo de la aplicación [1].

Dada la fuerte dependencia del tamaño de partícula con la obtención de una fase de óxido de hierro determinada, el empleo de una matriz mesoporosa tridimensional de sílice hace que las nanopartículas queden embebidas en los poros y así, se evita la formación de fases más estables como es la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2]. Para dar una idea de lo crítico

que es este parámetro para la formación de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se representa la energía libre de Gibbs en función del tamaño de partícula siguiendo la Ecuación 2.1 [3]:

$$G_i = G_{Bi} + (6V_m/d) G_{Si} \quad [2.1]$$

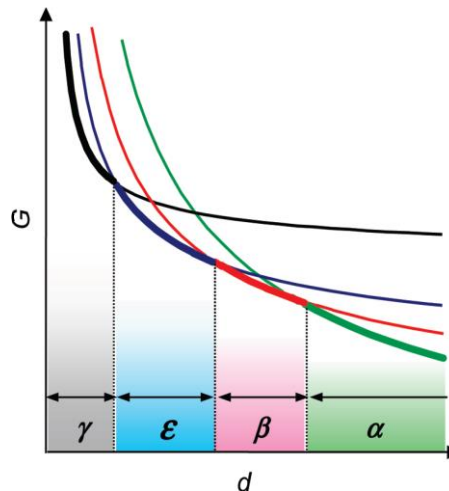


Figura 2.1. Representación de la energía libre de Gibbs en función del tamaño de partícula bajo las condiciones (i) $G_B(\gamma) > G_B(\varepsilon) > G_B(\beta) > G_B(\alpha)$ y (ii) $G_S(\gamma) < G_S(\varepsilon) < G_S(\beta) < G_S(\alpha)$. Los valores de G de γ -, ε -, β - y α - Fe_2O_3 se representan con líneas de color gris, azul, roja y verde respectivamente. Las líneas más gruesas indican la fase más estable en cada rango de tamaño estudiado. (Figura adoptada de [3]).

Aquí, G_B es la energía libre en forma masiva, G_S es la energía libre superficial, V_m es el volumen molar, d es el diámetro de la nanopartícula, e i representa el tipo de polimorfo [3]. Cuando los valores de G_B y G_S satisfacen las condiciones (i) $G_B(\gamma) > G_B(\varepsilon) > G_B(\beta) > G_B(\alpha)$ y (ii) $G_S(\gamma) < G_S(\varepsilon) < G_S(\beta) < G_S(\alpha)$, las curvas en función de d tienen el comportamiento ilustrado en la Figura 2.1. Esto significa que las fases más estables termodinámicamente cuando disminuye el tamaño de partícula son $\alpha > \beta > \varepsilon > \gamma$. Ahora se introduce la técnica sol-gel de una manera histórica y fenomenológica con carácter general y se particulariza después en base al trabajo desarrollado a lo largo de la tesis.

2.1.1. Origen e introducción a la técnica sol-gel

Desde que el ser humano talla piedras y les asigna una determinada geometría para fabricar herramientas con una determinada función, a lo largo de su evolución se demanda la creación de nuevos materiales con una mayor funcionalidad y versatilidad. Por tanto, no sorprende que la actividad científica se centre en el diseño de nuevos

métodos sintéticos en los que se persigan estas características. Algunos aspectos pueden resultar relativamente sencillos y otros pueden requerir un gran desarrollo tecnológico para llevarse a cabo. Por ejemplo, la producción de carburos u óxidos metálicos pueden ser preparados fácilmente mediante un tratamiento térmico de la mezcla que contiene los polvos reaccionantes. Mientras las condiciones térmicas en las que se dan las diferentes reacciones están bien establecidas, existen otros inconvenientes más difíciles de controlar. La no homogeneidad de los materiales precursores, el control en el tamaño de partícula, la morfología de las partículas o la fabricación de materiales con una alta pureza, son algunos ejemplos. Todos estos inconvenientes son atajados mediante el desarrollo de la técnica de síntesis sol-gel.

Los primeros estudios para obtener geles de sílice datan de mediados del siglo XIX [4,5]. Ebelmen y Graham observaron la formación de un material vítreo compuesto por sílice mediante la hidrólisis del tetraetil ortosilicato (TEOS) en condiciones ácidas [6]. Sin embargo, estos materiales sintetizados presentan baja estabilidad estructural y solamente tiene interés para los químicos de la época. En pleno siglo XX se empieza a emplear en la síntesis de vidrios y materiales cerámicos debido a su gran versatilidad y en la década de los setenta se observa un gran desarrollo tecnológico de la técnica sol-gel ya que se implanta en la industria de la cerámica. Levene y Thomas [7] y Dislich [8] desarrollan un método para fabricar vidrios multicomponentes (vidrios compuestos por fases cristalinas y amorfas), controlando los procesos de hidrólisis y policondensación de los compuestos formados. Además, en estos años varias compañías llegan a producir fibras cerámicas empleando precursores metalorgánicos con fines comerciales ya que se obtienen fases y microestructuras controladas ajustando las diferentes etapas del proceso [1].

El método sol-gel se introduce poco a poco en el campo de la nanotecnología ya que se logran fabricar matrices porosas que permiten albergar nanopartículas e iones de manera ordenada manteniendo sus propiedades físicas y químicas. Esta idea es la base de nuestra investigación científica a lo largo de la tesis doctoral. Sin embargo, antes de abordar los principios de la técnica, se debe conocer la procedencia de su nombre. El *sol* es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido y el *gel* es una red porosa tridimensional formada mediante interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. Existen dos variantes principales: síntesis a partir de soluciones

coloidales y síntesis a partir de compuestos metalorgánicos. Las dos tienen en común su paso por una fase en estado de gel, pero se diferencian en los precursores y en sus primeras etapas de reacción.

2.1.2. Síntesis a partir de suspensiones coloidales

En este primer procedimiento la sílice se incorpora en forma de suspensión coloidal acuosa de sílice o silicato. El resto de los precursores se añaden en forma de sales disueltas en agua [9]. De la mezcla resulta una suspensión homogénea (hidrosol), con partículas o micelas de sílice con un tamaño comprendido entre 5 y 25 nm. Debido a su elevada superficie específica, son muy reaccionantes y pueden albergar impurezas. Las impurezas más comunes son aluminio y sodio, siendo este último los elementos más complicados de eliminar.

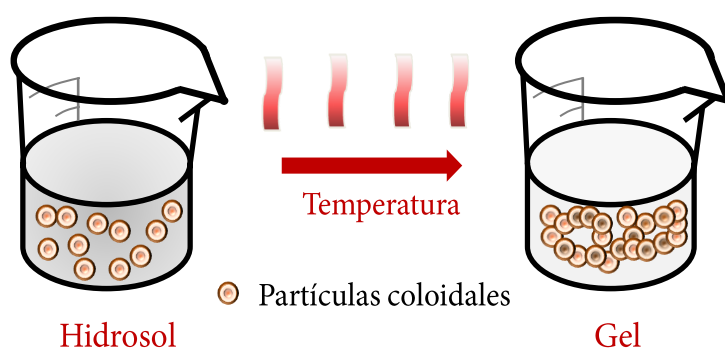


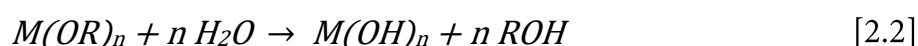
Figura 2.2. Ilustración de la síntesis producida a partir de una suspensión coloidal. Al aumentar la temperatura del hidrosol se produce la gelificación liberando el agua formada.

El hidrosol se transforma en gel mediante un proceso de gelificación que tiene como punto de partida un fuerte aumento de la viscosidad desembocando en la formación de un material altamente rígido y poroso (Figura 2.2). Todo esto se consigue mediante un tratamiento térmico o adicionando un electrolito. El precursor de la sílice se convierte en ácido silícico que polimeriza y forma partículas en suspensión. Éstas se unen entre sí y con los iones presentes dando lugar a un retículo tridimensional formado por condensación. Aquí la estabilidad del coloide depende del pH, de la naturaleza de los electrolitos presentes, del tamaño de las partículas, de la temperatura y del tiempo de gelificación. La obtención del vidrio se culmina a temperaturas por encima de los 800 °C. Durante este calentamiento se elimina el exceso de agua que contiene el gel y se produce progresivamente la densificación del mismo. El agua retenida en los poros se

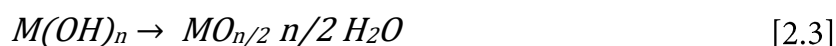
evapora a temperaturas inferiores a 150 °C. Respecto al agua reticular (en forma de grupos hidroxilo), no se llega a perder totalmente incluso a temperaturas más elevadas. Al mismo tiempo, se da el proceso de evaporación de compuestos más o menos volátiles que resultan de la descomposición de algunas de las sales incorporadas en la mezcla. La pérdida de estos componentes va acompañada de una disminución de la porosidad y, por tanto, de la superficie específica, ya que parte de los poros más pequeños se cierran y parte se rompen formando otros de mayor tamaño.

2.1.3. Síntesis a partir de compuestos metalorgánicos

Esta es la síntesis más ampliamente empleada y en el que están basadas las recetas diseñadas a lo largo de esta tesis. En ellas se añaden alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ y otras sales precursoras para obtener el producto final. Pero en esta aproximación química también tienen cabida formiatos $M(OOCH)_n$, acetatos $M(OOC-CH_3)$, acetyl-acetonatos $M(CH_3-CO-CH-CO-CH_3)_n$, alquimetales MR_n o alquilalcóxidos $R_xM(OR)_{n-x}$. En todos los casos, M simboliza un “metal de valencia n ” y R representa un radical alquilo. Los alcóxidos metálicos destacan por la obtención de muestras de gran pureza, por ser líquidos volátiles, por ser muy reactivos e hidrolizables. Por esta razón se emplean alcóxidos en las síntesis de este trabajo. Los alcóxidos se descomponen en un proceso de polimerización por condensación. Primeramente, se rompen las cadenas del alcóxido mediante el proceso de hidrólisis según la reacción:



Los productos resultantes de la hidrólisis se someten a un proceso de policondensación acompañado de liberación de agua para formar el gel correspondiente:



Las reacciones de hidrólisis y de policondensación tienen lugar de manera simultánea y a temperatura ambiente. Las propiedades del gel resultante dependen enormemente de cómo evolucionan estos procesos. Éstos son dependientes del pH de la reacción, del tipo de electrolito (sustancia constituyente de iones libres con un cierto grado de conductividad eléctrica), de la temperatura, del tiempo, así como de los

catalizadores, de la naturaleza y de la concentración de los distintos compuestos. De todos estos factores, los más determinantes son el pH y la proporción de agua por su dependencia en la cinética de polimerización y sobre la estructura del gel. En nuestro caso emplearemos un alcóxido de silicio. Aquí los ácidos aumentan el ataque a una zona de carga negativa del silicio y transforman los grupos -OR en grupos OH⁻, que son más fácilmente eliminables. Las bases aumentan el ataque en la zona de carga positiva del agua y se generan grupos OH⁻. En ambientes muy ácidos la reacción de hidrólisis transcurre más rápidamente y se obtienen superficies específicas más elevadas, mayor volumen de poros, dando lugar a una menor densidad.

La proporción de agua con respecto a la cantidad de alcóxido influye enormemente en el grado de polimerización [10]. Para relaciones molares cercanas a la unidad de agua y alcoxisilano, se obtienen preferentemente cadenas lineales [11]. Al aumentar la proporción de agua, se diversifican las direcciones de propagación de las cadenas poliméricas y aumentan la tridimensionalidad de la matriz. Según avanza el proceso de hidrólisis, aumenta la viscosidad hasta llegar a obtenerse un material rígido. El aumento de la temperatura favorece el proceso de policondensación. Esto es debido incremento del número de colisiones entre partículas y su adhesión por condensación de los grupos OH⁻ de las zonas más superficiales. Por otro lado, se produce la evaporación que hace disminuir el líquido intermicelar. Si la reacción de la policondensación no ocurre de forma completa, los grupos OH⁻ forman silanoles que se quedan sin condensar.

La gelificación o formación del gel debe realizarse de manera muy lenta y progresiva, y durante esta etapa continúa aumentando la viscosidad. Los geles están formados por entramados irregulares de partículas coloidales (Figura 2.3). Para estas partículas coloidales las fuerzas gravitacionales son prácticamente despreciables dado su pequeño tamaño (*1-100 nm*), y sus interacciones están dominadas por fuerzas de van der Waals, coulombianas y estéricas. Cuando se crea la red mediante mecanismos de coalescencia, se produce su compactación y se aporta rigidez a la matriz. Entre las partículas queda una fase líquida intersticial constituida por grupos alcohólicos de los geles obtenidos a partir del alcóxido (alcogel). El tiempo de gelificación puede variar desde horas hasta días. Para que el gel resultante posea la mayor cohesión posible es necesario eliminar la mayor parte de los restos alcohólicos y de agua. Una vez eliminadas estas fases intersticiales se conduce a la formación del gel seco (xerogel). El

calentamiento debe llevarse a cabo lentamente para eliminar por difusión el excedente de grupos alcohólicos y agua. De lo contrario, un aumento rápido de la temperatura, implica una brusca volatilización de estos componentes y el cierre de los poros más próximos a la superficie produciendo la fragmentación del material.

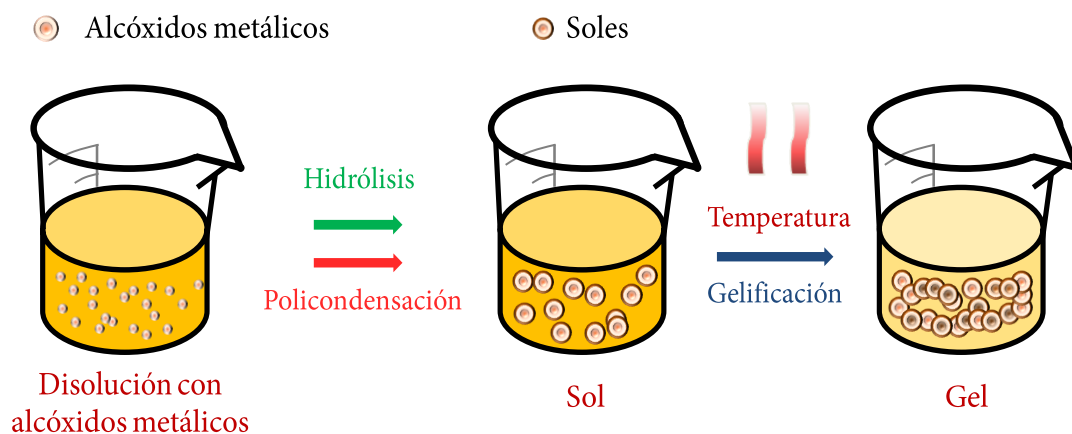


Figura 2.3. Representación de los procesos de hidrólisis, policondensación y gelificación en la síntesis a partir de compuestos metalorgánicos.

2.2. Preparación de las muestras

2.2.1. Reacciones químicas involucradas en una síntesis metalorgánica

La obtención de sílice mediante el proceso sol-gel a partir de reactivos metalorgánicos está catalizada típicamente por ácidos o bases, ya que las velocidades de las reacciones químicas son muy lentas para un pH neutro. La estructura del gel resultante es significativamente diferente dependiendo de las velocidades relativas entre los procesos de hidrólisis y policondensación. El reemplazo de grupos alcóxido por grupos hidroxilo durante la hidrólisis conduce a una transición tetracoordinada tanto en condiciones ácidas (Figura 2.4) como básicas (Figura 2.5). Dependiendo de las condiciones y de la relación molar entre agua y silicio son hidrolizados un mayor o menor número de grupos alcóxido (Ecuación 2.4). La velocidad de la hidrólisis depende de la capacidad de ceder y donar electrones de los grupos -OH y -OR. Ésta resulta ser más lenta en condiciones ácidas y más rápida en condiciones básicas.

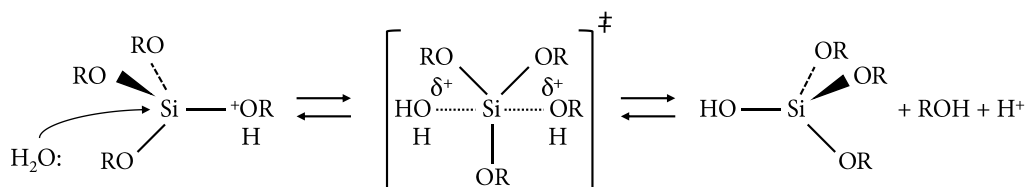


Figura 2.4. Esquema de las especies químicas que intervienen en el proceso de hidrólisis en condiciones ácidas.

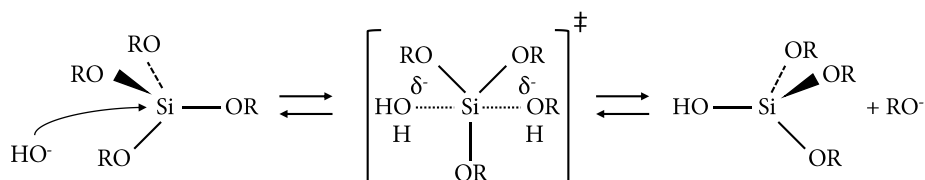


Figura 2.5. Representación de las especies interaccionando químicamente en el proceso de hidrólisis en un ambiente básico.

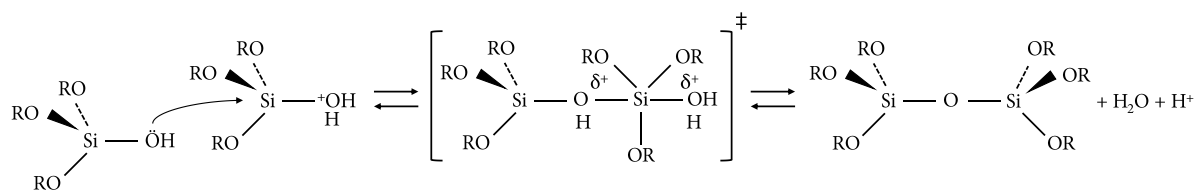


Figura 2.6. Esquema de las especies químicas que intervienen en el proceso de policondensación en condiciones ácidas.

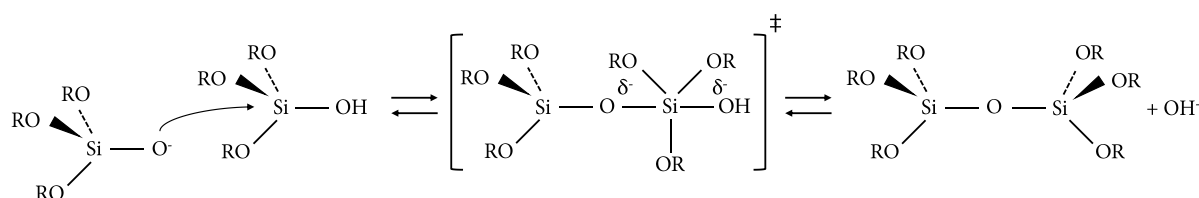


Figura 2.7. Representación de las especies interaccionando químicamente en el proceso de policondensación en un ambiente básico.

El proceso de policondensación sigue un comportamiento similar y depende de la formación de enlaces siloxanos (o enlaces metaloxanos con otros metales) (Figuras 2.6-7). Su progreso está limitado por el grado de hidrólisis existente, ya que es necesario tener al menos un átomo de silicio para la formación del grupo silanol. Si la hidrólisis se completa antes de que se produzca la primera condensación, el grupo resultante $(OH)_3Si - O - Si(OH)_3$ tiene seis terminales para que den lugar los siguientes procesos

de condensación. Esto se observa en condiciones básicas donde las sucesivas hidrólisis ocurren de manera más rápida. El gel se obtiene mediante una alta aglomeración ramificada del sol en espacios muy reducidos que se encuentran interconectados entre sí formando una red.

En condiciones ácidas, el primer proceso de hidrólisis es típicamente el más rápido y la condensación comienza a desarrollarse antes de que la hidrólisis se complete. La condensación se produce en las terminaciones de los grupos silanoles, lo que desemboca en la formación de un gel de estructuras encadenadas. La morfología del gel para los diferentes casos queda representada en la Figura 2.8.

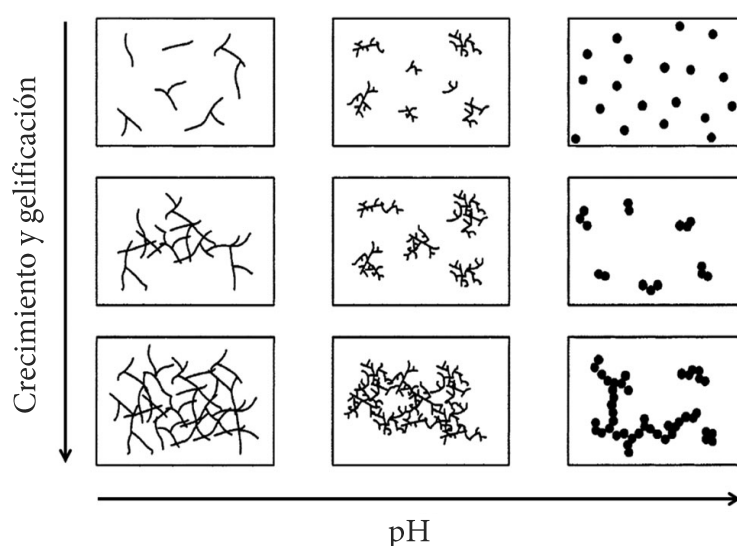


Figura 2.8. Esquema de la estructura y crecimiento del gel en función del pH. Conforme aumenta el pH se incrementa el grado de aglomeración entre partículas.

Aunque en todas las recetas sol-gel diseñadas en este trabajo se obtienen partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un determinado tamaño de partícula, el tipo de muestra deseado: polvo, película delgada o monolito, condicionará la ruta de síntesis llevada a cabo. Para la obtención de polvo de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es necesario seguir una ruta química en un ambiente básico. En cambio, para poder aplicar la disolución sobre un determinado sustrato se requiere seguir una ruta ácida.

2.2.2. Síntesis de ϵ -Fe₂O₃ en condiciones ácidas (obtención de películas delgadas y monolitos)

Para la preparación de los materiales se utiliza como precursor de la matriz de sílice tetraetóxido de silicio (TEOS, Si(C₂H₅)₄) y como precursor de los iones de Fe³⁺ la sal nitrato de hierro nonahidratada (Fe(NO₃)₃·9H₂O). Como disolvente se emplea etanol absoluto (C₂H₆O) y ácido nítrico como catalizador (HNO₃). El pH de este tipo de disoluciones es cercano a la unidad, por lo tanto, el proceso de hidrólisis será muy efectivo. El agua es un compuesto clave y crucial para que se inicie el proceso de hidrólisis y la consecuente policondensación. En nuestro caso, no se añade ninguna cantidad extra de agua a la disolución ya que se introduce una sal de hierro hidratada. La reacción sucede en un vaso de precipitados abierto, por lo que el sol se encuentra en todo momento en contacto con la humedad ambiental. La cantidad de agua aportada es suficiente para que se produzca la hidrólisis. De todas formas, estas reacciones son catalizadas por ácido nítrico que ayuda a mantener el pH cercano a la unidad en todo momento.

Se aborda primero la formación de la matriz de sílice donde se alojan las micelas precursoras de óxido de hierro (Figura 2.9). El nitrato de hierro se disuelve en etanol absoluto y los grupos hidroxilo atacan las zonas cargadas positivamente de la molécula. Después de formarse la micela precursora de óxido de hierro, queda embebida en la matriz previamente formada (Figura 2.9). Este paso es común para todas las recetas diseñadas y después se particulariza en cada una de ellas explicando la razón de los precursores añadidos en cada caso. Otro precursor común añadido a todas las recetas es el nitrato de bario (Ba(NO₃)₂). La presencia de elementos del Grupo IIA como es el bario, retarda el crecimiento de la micela precursora de óxido de hierro, promoviendo el crecimiento de la fase ϵ -Fe₂O₃ y mejorando su estabilidad térmica retardando la formación de la hematita [12]. Sin embargo, a partir de una cierta concentración de bario prevalece la formación de la fase α -Fe₂O₃ [13]. Hay muy poca información en la bibliografía consultada y no se indica una cantidad exacta que marque el umbral para obtener una determinada fase. En este trabajo se emplean diferentes concentraciones de nitrato de bario y se establece como cantidad óptima para la formación de ϵ -Fe₂O₃ una

relación molar de 20 Fe : 1 Ba. Esta es la razón por la que no se observan agregados de bario en las muestras mediante un típico análisis elemental por electrones.

i) Precursor de la matriz: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

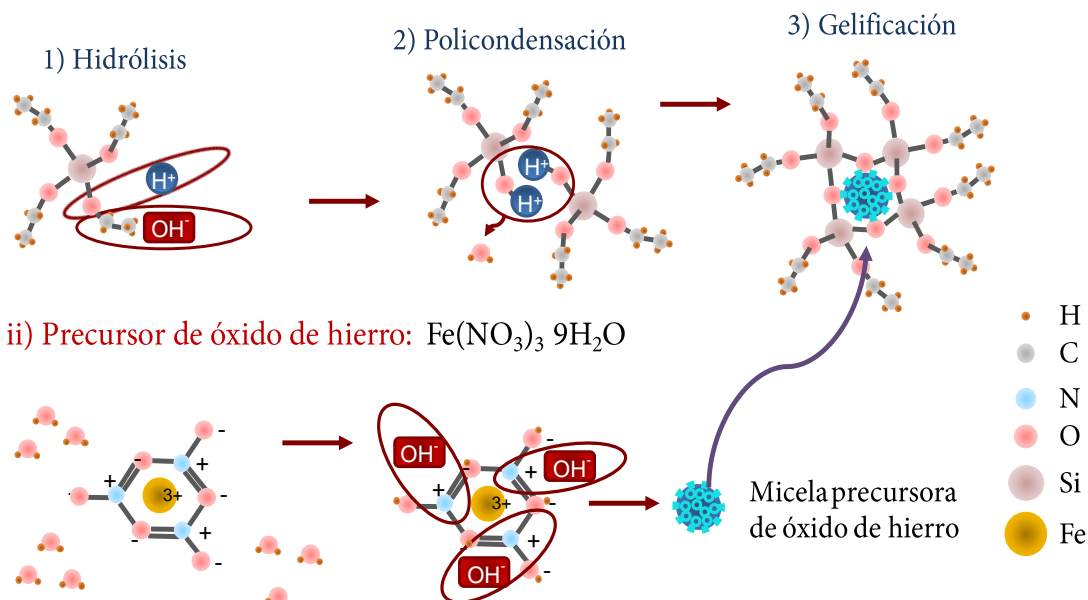


Figura 2.9. Esquema representativo: i) Formación de la matriz de sílice a partir de los procesos de hidrólisis, policondensación y gelificación. ii) Formación de la micela precursora del óxido de hierro y posterior alojamiento de la misma en la matriz de sílice.

2.2.2.1. Adición de CTAB

La molécula orgánica Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) es un complejante o *capping-agent* ampliamente utilizado en sol-gel ya que su incorporación provoca una mayor definición y resolución de las nanoestructuras formadas [14]. El CTAB es una molécula orgánica lineal con una longitud de dieciséis carbonos. En uno de sus extremos posee una cabeza hidrófila que contiene el ion Br^- , el cual se coloca más próximo a los iones férricos, rodeándolos completamente y formando pequeños agregados. En el otro extremo, se localiza una cola hidrófoba que evita la aglomeración de los iones férricos (Figura 2.10). De este modo se puede controlar el crecimiento de la nanopartícula favoreciendo la formación de fases más estables con tamaños de partícula menores [15]. También puede ocurrir que se formen micelas que tras un tratamiento térmico en torno a los 1000°C calcinen los grupos orgánicos y dejen impresa la nanoestructura de óxido de hierro III.

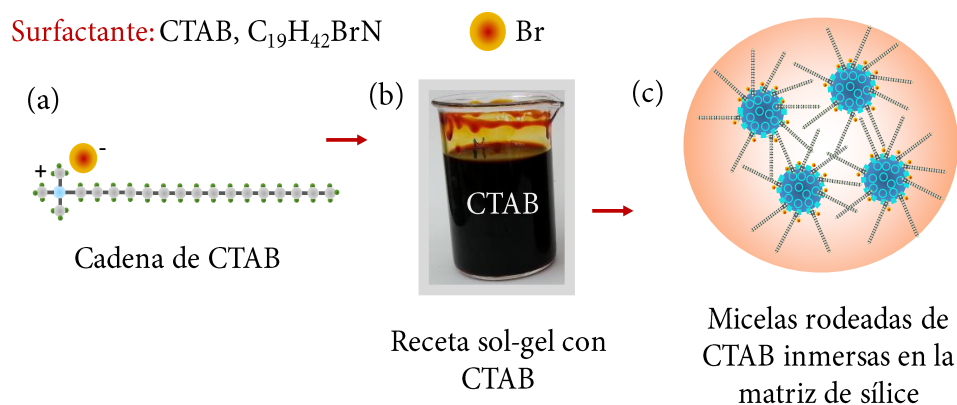


Figura 2.10. (a) Representación de la molécula de CTAB; (b) Sol que contiene CTAB; (c) Ilustración de la disposición del CTAB sobre la micela precursora de óxido de hierro embebida en la matriz de sílice.

El empleo de este surfactante para la formación de nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en forma de polvo es generalizado para todas las recetas sol-gel encontradas en la bibliografía [16–18]. En cambio, en este trabajo se adiciona este compuesto para la obtención de micropartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ embebidas en una capa fina de sílice sobre sustratos de Si(100). Esto es posible gracias a una cuidadosa elección de las relaciones molares entre los diferentes precursores y a la estrategia llevada a cabo en el tratamiento de densificación a altas temperaturas. Todos estos factores se detallan en el capítulo IV.

2.2.2.2. Adición de glicerol

El glicerol es un polialcohol orgánico con tres grupos hidroxilos con carácter polar e hidrófilo que posee una viscosidad moderada-alta, es económico e inocuo. Estos grupos hidroxilo se alojan en la zona de la micela que posea una zona cargada positivamente, rodeándola y evitando también la excesiva agregación entre las moléculas de óxido de hierro. Durante la síntesis, la presencia de grupos hidroxilo también promueve una hidrólisis completa mejorando la calidad de la red tridimensional de la matriz. El método sol-gel es una técnica muy útil para preparar recubrimientos, sin embargo, en algunas ocasiones la adherencia de la película al sustrato no es buena y se generan pequeñas fracturas que se traducen en efectos adversos en su respuesta. La adición de glicerina actúa en este sentido favoreciendo la prevención de estas grietas ya que disminuye la tensión superficial del recubrimiento [19,20]. También, debido a que la glicerina tiene un tamaño molecular relativamente pequeño,

se espera que genere poros pequeños en la sílice fomentando la evolución de fases que sólo existen en tamaño nanométrico como es el caso de β - y ϵ -Fe₂O₃. Además, queda comprobado experimentalmente que el glicerol mejora notablemente la calidad de los recubrimientos y favorece que las superficies sean más suaves y homogéneas.

Polialcohol: glicerol, C₃H₈O₃



Figura 2.11. (a) Representación de la molécula de glicerol; (b) Sol que contiene glicerol; (c) Disposición de las moléculas de glicerol sobre la micela precursora de óxido de hierro.

Al contrario que ocurre con la molécula de CTAB, añadir glicerol que actúe como agente estérico para la obtención de partículas de ϵ -Fe₂O₃ no está reportada en la literatura científica. La adición de este compuesto puede suponer la fabricación de muestras puras de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ embebidas en sílice sobre sustratos de Si(100). De nuevo, las relaciones molares entre los diferentes precursores y la estrategia llevada a cabo en el tratamiento de densificación a altas temperaturas son parámetros cruciales en la preparación de las muestras y son argumentados en el capítulo V.

2.2.2.3. Procesos de aplicación por dip-coating y tratamientos de densificación

Para la obtención de muestras en película delgada se utiliza el método *dip-coating* [21,22]. En este método, el sustrato es sumergido y extraído verticalmente de la disolución sol-gel con una velocidad constante. Este modo de aplicación es muy útil porque no depende de la geometría del sustrato a recubrir. Durante el proceso de escurrido de la disolución sobre el sustrato, intervienen las fuerzas gravitacionales a la vez que se produce el secado y consecuente condenación. Los parámetros ambientales como son la temperatura, la humedad, el pH de la disolución y la velocidad de

extracción tienen una gran influencia en la formación de la película. La temperatura y la humedad son factores que están controlados durante la fabricación de las muestras, ya que los recubrimientos se realizan a una temperatura constante de 25 °C y dentro de una campana seca donde el contenido de humedad en el aire es constante (del 35% aproximadamente). Las siguientes fotografías muestran el sistema experimental de recubrimiento de sustratos (Figura 2.12):

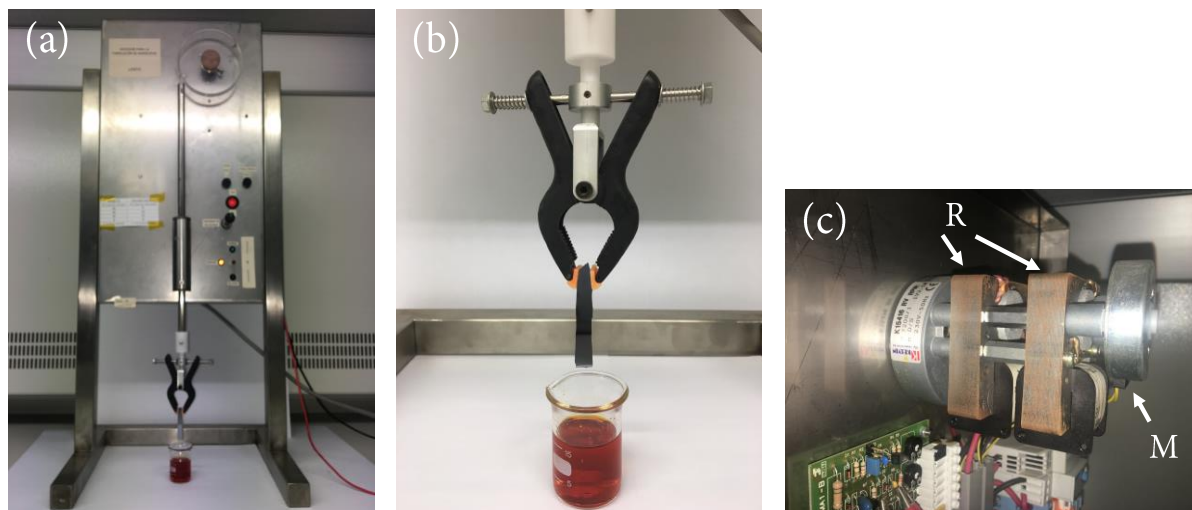


Figura 2.12. (a) Sistema de recubrimiento por el método de inmersión-extracción o *dip-coating*; (b) zoom de la zona de extracción de la muestra; y (c) motor completo (M) y reductoras acopladas al mismo (R).

El espesor del recubrimiento depende de la velocidad de extracción del recubrimiento del sol. De manera experimental, se comprueba que el espesor del recubrimiento es proporcional a la velocidad de extracción de la forma v^n , con n generalmente comprendido entre $0 < n < 1$. Debido a esto, se diseña un dispositivo experimental utilizando un motor que permite controlar la velocidad de extracción de manera constante. Además, el sistema en su conjunto está aislado de vibraciones para evitar la formación de ondulaciones de la disolución en el sustrato y conseguir que la muestra posea un espesor homogéneo. Estas vibraciones pueden provenir del exterior o del movimiento del propio motor, siendo éstas últimas las más difíciles de solventar.

Cuando se desea fabricar películas con un espesor nanométrico, las reductoras acopladas al motor (Figura 2.12c), trabajan a pasos en el rango de menor velocidad y se observan en el recubrimiento ondulaciones provenientes de los pasos del motor al

aplicar la disolución en el sustrato. Para evitar este efecto, se necesita marcar la velocidad mínima de extracción del motor para que las reductoras trabajen en condiciones de movimiento continuo. Como consecuencia, el rango de velocidad de trabajo elegido está comprendido entre $0.4 - 2.4 \text{ mm s}^{-1}$. Con estas velocidades y dependiendo de la receta, se obtendrán recubrimientos de espesores comprendidos entre $\sim 200 \text{ nm}$ y $\sim 1 \mu\text{m}$.

El sustrato escogido para todas las muestras depositadas es silicio monocristalino orientado en la dirección (100). La elección de este material como sustrato es debido a que la matriz en la que están embebidas las nanopartículas de Fe_2O_3 está compuesta por dióxido de silicio, y se espera una gran compatibilidad y buena adherencia cuando se realiza el recubrimiento. Además, siempre existe una capa de óxido nativo cuyo espesor varía dependiendo del fabricante (entre $3\text{-}5 \text{ nm}$). Estos sustratos son planos y conducen lo suficiente para realizar tanto medidas de caracterización (evitando efectos de carga con técnicas donde se empleen electrones), como para su empleo en dispositivos electrónicos. Adicionalmente, la tecnología basada en el silicio está más desarrollada y es más madura, lo que beneficia posibles aplicaciones futuras. En principio, la elección de la orientación radica en el precio y en la facilidad en el corte si se compara con las otras orientaciones cristalinas típicamente comerciales, (110) y (111).

El silicio tiene un punto de fusión en torno a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura suficientemente alta para soportar las temperaturas de tratamiento (hasta los $1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Eso sí, los procesos de difusión del silicio procedente de la oblea están presentes desde los $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y a partir de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ se observa un enrojecimiento del sustrato. Esto es un síntoma que indica que la oblea ya está reaccionando a estas temperaturas y la difusión es mucho mayor. No obstante, para este trabajo no supone ningún problema ya que solamente se emplea el sustrato como soporte de la película. El hecho de que la interfase entre muestra y sustrato haya una capa de sílice de mayor espesor conforme se aumenta la temperatura, se ha comprobado que no modifica las propiedades físicas de las muestras.

Una vez recubiertos los sustratos mediante los procesos de inmersión-extracción a velocidad constante, el sol sobrante se almacena en cubetas de plástico de dimensiones $1 \times 1 \times 3.5 \text{ cm}$ ($2\text{-}3 \text{ ml}$) para la obtención de monolitos (Figura 2.13). En principio, este trabajo se centra en muestras en forma de película delgada. Pero también se pueden

practicar los mismos tratamientos posteriores para formar $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u otro óxido de hierro sobre los monolitos. A continuación, se introducen las películas delgadas y los monolitos en una estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para favorecer la policondensación y evaporar el etanol. Este tratamiento dura *7 días* para las capas finas y entre *3-4 semanas* para los monolitos. La razón reside en la difusión hacia la superficie de los alcoholes excedentes que queda favorecida en el caso de la película delgada. La evaporación del agua y del disolvente, etanol en estas recetas, hacen concentrar los compuestos no volátiles en el sustrato, conduciendo a la agregación y a la gelificación.

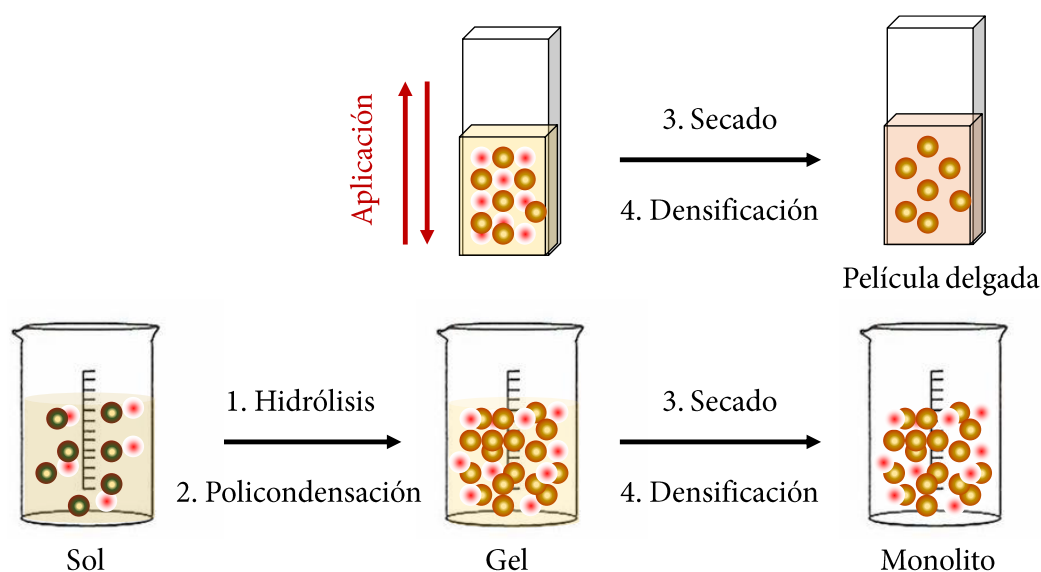


Figura 2.13. Esquema sol-gel de obtención de capas finas mediante *dip-coating* y de monolitos.

El proceso de densificación posterior entre $300\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$ permite la formación de la matriz de sílice en la cual los iones férricos toman los oxígenos necesarios para formar el óxido de hierro III. Esta matriz proporciona la base para la formación y el crecimiento de las distintas fases de nanopartículas de óxido de hierro III. Los tratamientos se realizan al aire ya que se necesita una atmósfera oxidante donde la muestra recupere el oxígeno que se pueda perder debido al calentamiento a altas temperaturas. De hecho, todos los tratamientos térmicos realizados en la literatura, son realizados al aire. Pero contrariamente a esta idea, existe un trabajo donde se consigue crecer $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de gran tamaño, cercano a la micra, sobre mullita (aluminosilicato con estructura ortorrómbica) de manera epitaxial en una atmósfera deficiente en oxígeno [23]. En este trabajo se llevan a cabo tratamientos a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera controlada de nitrógeno/oxígeno con las siguientes relaciones 99/1 y 98/2, respectivamente. En los dos casos se obtiene $\epsilon\text{-}$

Fe_2O_3 , pero a lo largo de diferentes orientaciones en relación con los ejes cristalinos de la estructura de la mullita. Por tanto, con la posibilidad de obtener $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de gran tamaño, se realizan los tratamientos de las muestras inmersas en unos recipientes de grafito (Figura 2.14). El grafito está compuesto de carbono que, al calentarse a altas temperaturas, reacciona con el oxígeno ambiental obteniéndose dióxido de carbono. Este dióxido de carbono actúa como agente reductor con el que se obtienen partículas de mayor tamaño de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [24].

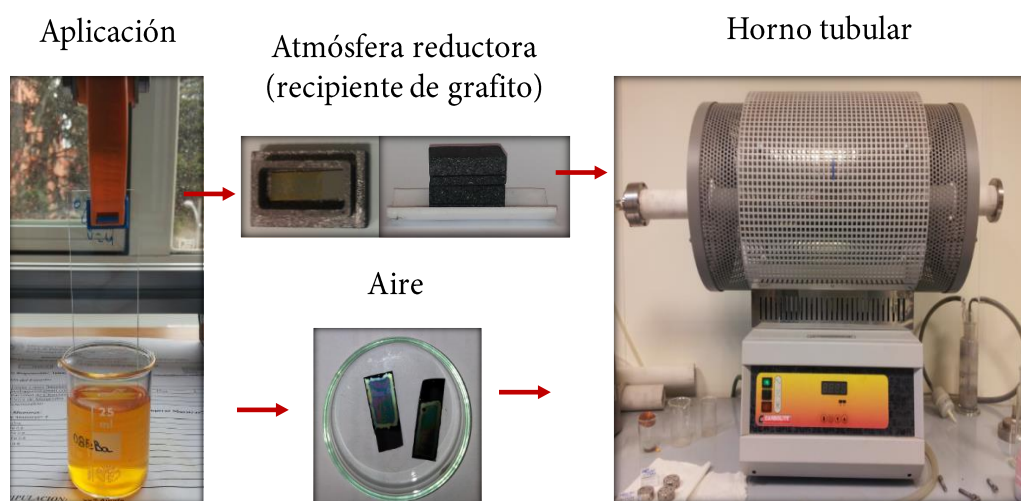


Figura 2.14. Método de aplicación del sol por *dip-coating*, atmósferas empleadas y horno utilizado en los tratamientos térmicos en el rango de temperaturas entre 300 y 1200 °C.

La literatura predice la aparición de nanopartículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperaturas inferiores a 900 °C [25]. En cambio, si el objetivo es transformar cualquier fase en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de forma pura, se tienen que alcanzar los 1200 °C [25]. Estos valores térmicos son aproximados, pero limitan la obtención de $\beta\text{-}$ y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ entre los mismos. Para este propósito, se favorece la probabilidad de crecer estas fases añadiendo precursores que ayuden a formarlas. Esta es la razón por la que se emplea en esta investigación un surfactante (CTAB) y un polialcohol (glicerol).

2.2.3. Síntesis de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en condiciones alcalinas (obtención de polvos)

El polvo de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se obtiene siguiendo en este caso una ruta sol-gel en un medio alcalino. Nuevamente, se mantiene la misma idea de formar una matriz de sílice donde quedan embebidas las nanopartículas de óxido de hierro. Se utilizan los mismos precursores que en la ruta ácida en cada caso, respectivamente

TEOS y nitrato de hierro nonahidratado. Sin embargo, para obtener un $pH > 13$ se utiliza hidróxido de tetrametilamonio (TMAH). Una base fuerte con la que se inician los procesos de hidrólisis que se llevan a cabo de manera instantánea y, acto seguido, la disolución condensa formando el gel. En este caso, el TEOS se añade después de formarse el gel y se abre paso entre las micelas de óxido de hierro ya formadas en el paso anterior.

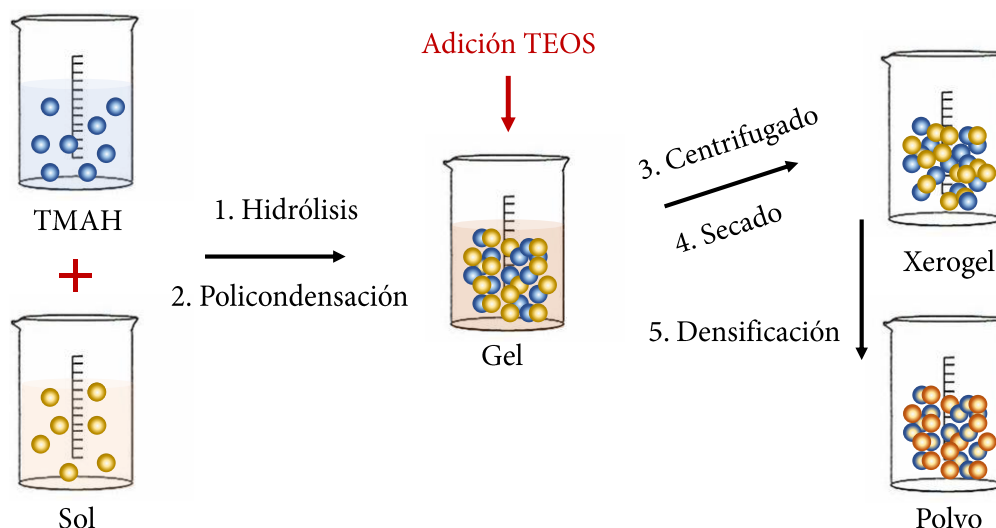


Figura 2.15. Esquema del crecimiento de partículas en polvo en un medio alcalino mediante sol-gel.

Para ayudar a liberar el excedente de agua y grupos alcohólicos, se centrifuga el gel y se forma el xerogel después del secado (Figura 2.15). En esta receta también se añade CTAB como surfactante que se une al TMAH con el objetivo de evitar la excesiva agregación entre partículas. Bajo este procedimiento se obtienen nanopartículas de ϵ - Fe_2O_3 en polvo con una pureza cercana al 90% siguiendo las condiciones que serán detalladas en el capítulo tercero.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-ray diffraction*), consiste en el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos cristalinos. Debido a que el espaciado atómico es del orden de unos pocos angstroms, la radiación que incide sobre el material debe tener una longitud de onda del mismo orden que dicha distancia interatómica. Esta

radiación del espectro electromagnético se denomina rayos X. Al incidir un haz de rayos X sobre un sólido, cada átomo se comporta como si fuera un centro emisor (o dispersor) de radiación de la misma longitud de onda [26]. La radiación incide con un ángulo θ , de forma que parte de la radiación se refleja y parte sigue su camino. Esta situación se repite en las sucesivas capas y todas las ondas reflejadas en un mismo plano cristalino están en concordancia de fase, pero sólo bajo ciertas condiciones están también en concordancia con las ondas difractadas por dos planos sucesivos. Debe existir, por tanto, una interferencia constructiva de los haces difractados que sólo se da en determinadas direcciones. Para ello, es necesario que la diferencia de recorridos ópticos entre las ondas difractadas por dos planos sucesivos sea un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$). Este fenómeno fundamental se conoce como interferencia y difracción de ondas [26]. La difracción entre los planos cristalinos presenta máximos de intensidad para ciertos ángulos entre el haz incidente y la muestra, y la diferencia de caminos ópticos se describe mediante la ley de Bragg (Ecuación 2.5):

$$2d(hkl) \sin(\theta) = n\lambda \quad [2.5]$$

Donde θ es el ángulo que forman el haz incidente y la familia de planos (hkl) para el que se dé una interferencia constructiva, $d(hkl)$ es la distancia interplanar, n es el orden de la difracción y λ la longitud de onda de la radiación incidente [26]. Los ángulos determinados por la distancia entre los planos que definen la red cristalina son característicos para cada sólido ordenado, de manera que un patrón de difracción proporciona información de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad, mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad [27].

El difractómetro consiste en un tubo de rayos X, un portamuestras plano con la muestra centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector colocado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación incidente. Esta intensidad se representa gráficamente en función del ángulo θ , dando lugar al difractograma de rayos X. Para realizar las medidas de difracción en polvo se emplea la geometría Bragg-Brentano (Figura 2.16a) y para las películas delgadas se usa la geometría de incidencia rasante

(GIXRD) (Figura 2.16b). En la configuración Bragg-Brentano el barrido se realiza manteniendo fija la fuente de rayos X y girando la muestra un ángulo θ respecto a la trayectoria del haz al mismo tiempo que se desplaza el detector un ángulo 2θ a fin de que fuente, muestra y detector estén siempre en condición de Bragg (Figura 2.16a).

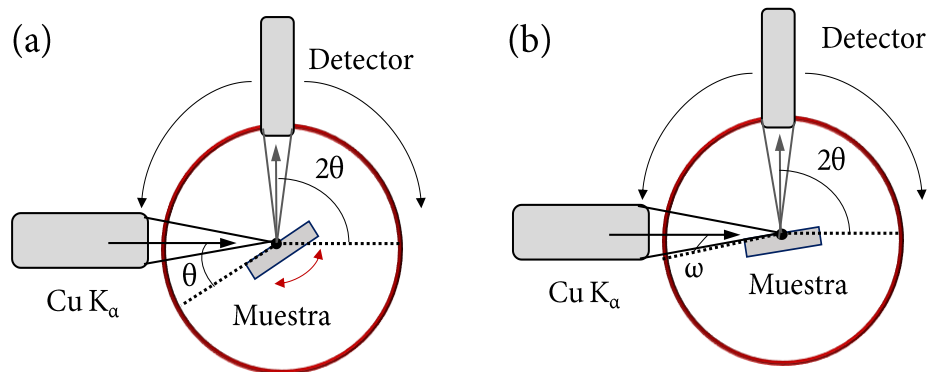


Figura 2.16. Esquema de las configuraciones para difracción de polvo de Bragg-Brentano (a) y de película delgada en modo de incidencia rasante (b).

En cambio, para las películas se usa la geometría de incidencia rasante (Figura 2.16b). En este caso, se deja la muestra fija formando su superficie un ángulo pequeño ω (típicamente entre 1° y 0.2°) respecto de la fuente, mientras que el detector se mueve a lo largo del ángulo 2θ . Esta configuración es más sensible a la superficie de la muestra eliminando o reduciendo notablemente la contribución del sustrato. Si se realizan las cuentas necesarias para hacer una estimación de la profundidad de análisis d mediante rayos X:

$$d = \left[\mu \left(\frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right) \right]^{-1} \quad [2.6]$$

Donde d es la profundidad de análisis, μ es el coeficiente de atenuación lineal, α es el ángulo de incidencia rayos X con respecto la muestra y θ es el ángulo que forma el detector con respecto de la muestra. Si $\alpha \ll \theta$, que es lo que ocurre en nuestro caso, podemos aproximar la anterior expresión:

$$d = \frac{\sin(\alpha)}{\mu} \quad y \quad \mu = \mu_m \rho \quad [2.7]$$

Aquí μ_m es el coeficiente de atenuación lineal másico y ρ es la densidad del material. En la Tabla 2.1 se especifica la profundidad en el caso de $\omega=0.3^\circ$, como ejemplo. Estos

datos corresponden a muestras ideales de SiO_2 o Fe_2O_3 exclusivamente. Aunque ambos compuestos están presentes en las muestras, aporta una idea de la profundidad alcanzada.

Tabla 2.1. Estimación de profundidad de análisis de rayos X de las películas para un $\omega=0.3^\circ$.

Material	$\mu_m (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ a 40 keV	$\rho (\text{g cm}^{-3})$	$\mu (\text{cm}^{-1})$	d (nm)
Fe_2O_3	261.3	2.2	574.9	90.4
SiO_2	207.6	5.2	1079.5	48.2

El estudio por XRD de las muestras se realiza con un equipo difractómetro de polvo/película delgada *PANalytical X'Pert MPD/PANalytical Philips X'Pert Pro MRD*, con radiación de $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$). Las condiciones de trabajo de la fuente son 40 kV y 40 mA. Para la adquisición de los difractogramas, se registran siguiendo la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg θ , barriendo ángulos entre 20° y 80° , con paso de 0.015° y tiempo de acumulación de 6-14 s. El tratamiento de datos se lleva a cabo con el software *X'Pert HighScore*, que controla tanto el programa como la adquisición de los datos.

Cuando no se mide en condiciones ideales se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción de Bragg. Estos ensanchamientos pueden deberse a dos efectos:

- Ensanchamiento debido al instrumento de medida, en relación a la falta de monocromaticidad de la radiación y a la divergencia del haz incidente. Este ensanchamiento puede corregirse aplicando la Ecuación 2.8, donde $2(\Delta\theta)$ es la anchura a mitad de altura del máximo de difracción de las muestras.

$$(2(\Delta\theta)_{\text{muestra}})^2 = (2(\Delta\theta)_{\text{experimental}})^2 - (2(\Delta\theta)_{\text{patrón}})^2 \quad [2.8]$$

- Ensanchamiento debido a la naturaleza del material, fundamentalmente debido al tamaño del dominio de coherencia por debajo de 1000 \AA . Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, los haces difractados por los distintos planos sufren una interferencia destructiva. Esto quiere decir que para todo haz difractado existe siempre otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con aquel.

Debido al tamaño finito del cristal, para un haz que incide sobre una familia de planos de un cristal con un ángulo muy próximo al correspondiente ángulo de Bragg, la radiación reflejada a posiciones angulares vecinas a la posición exacta no se anula obteniendo un máximo de difracción en lugar de una línea de difracción. La anchura a mitad de altura del máximo de difracción puede ser relacionada con el tamaño del dominio de coherencia o tamaño del cristal D . Esta expresión viene dada por fórmula de Scherrer (Ecuación 2.9) [28].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{2\Delta\theta \cos \theta} \quad [2.9]$$

2.3.2. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)

El primer microscopio de fuerzas atómicas (AFM, del inglés *atomic force microscopy*), se desarrolla por Binning, Quate y Geber [29] en 1986. Esta técnica de caracterización es ampliamente usada para estudiar la morfología de muestras en forma de película delgada sin restricciones en cuanto al material a estudiar. El principio físico de operación del AFM consta en medir las interacciones producidas entre una punta y la superficie de una muestra cuando ésta primera se aproxima. En la Figura 2.17 se representan las principales fuerzas que podrían interactuar en función de la distancia punta-muestra:

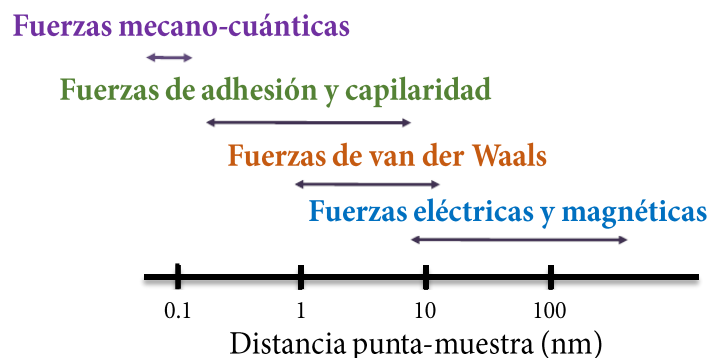


Figura 2.17. Representación de las fuerzas de interacción en función de la distancia entre punta y muestra en un sistema de medida AFM.

Los componentes básicos de este sistema lo forman una palanca, en cuyo extremo hay una fina y estrecha punta de silicio, un haz láser, un fotodetector y una mesa piezoeléctrica (Figura 2.18). La punta está acoplada a un extremo de la palanca y se

acerca a la superficie de la muestra hasta una distancia muy próxima. El haz láser incide en la punta y cuando las fuerzas interactuantes hacen curvar la palanca, esa variación se recoge en un fotodiodo. Por tanto, mediante el barrido sobre la muestra se induce un cierto grado de curvatura de la palanca y se obtiene información de la superficie. La siguiente figura muestra el esquema del AFM el cual puede trabajar en tres modos distintos de operación: Modo contacto, modo no contacto y en modo intermitente (*tapping*). Éste último es el modo escogido para todas las medidas presentadas en este trabajo.

Con este tipo de medidas no sólo se obtiene información acerca de la superficie de la muestra. También se recoge la señal de fase procedente de la oscilación de la palanca. Esta señal se recolecta de manera simultánea junto con la de topografía proporcionando información interesante mediante interacciones muy localizadas entre punta y muestra. En relación a este parámetro podrían ser diferenciadas composiciones de fase, ver variaciones de viscoelasticidad u observar diferentes adhesiones en muestras heterogéneas [30]. Eso sí, se pueden diferenciar entre dos materiales químicamente distintos, pero no permite identificar qué naturaleza tienen en particular.

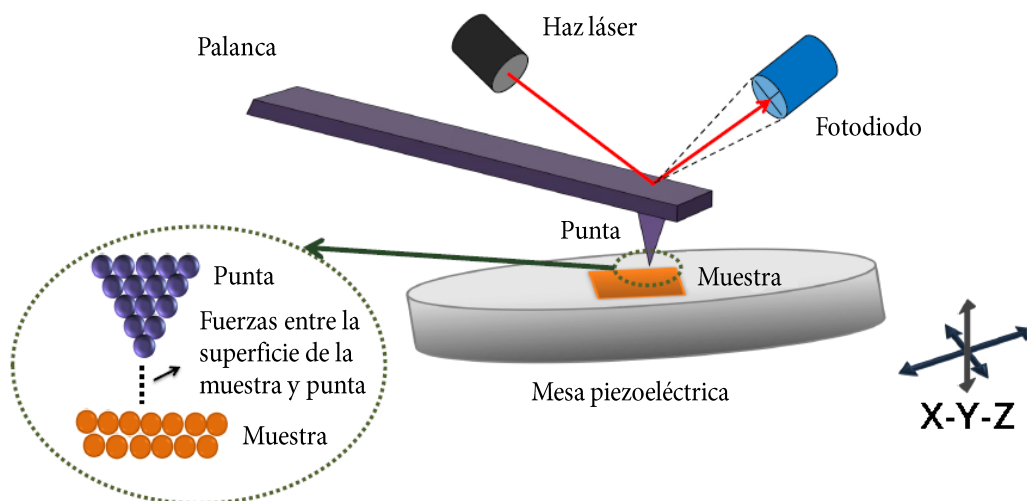


Figura 2.18. Esquema del instrumento de medida AFM (adoptada de [31]). Las variaciones de intensidad recogidas por el fotodiodo aportan una imagen de la superficie de la muestra durante el barrido con la punta.

Las imágenes de topografía y fase obtenidas en este trabajo se adquieren a temperatura ambiente mediante un microscopio *AFM-Nanotec*, usando puntas de silicio con una frecuencia de resonancia de entre 250 y 325 *kHz* y un tamaño de punta

de unos 10 nm . El tratamiento de datos se lleva a cabo mediante el programa proporcionado *Nanotec WSxM software*.

2.3.3. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las técnicas asociadas a los microscopios electrónicos se basan en la interacción entre un haz de electrones que incide sobre una determinada muestra y en la serie de señales que se generan como consecuencia de esta interacción. Los electrones interaccionan con la muestra dispersándose elástica e inelásticamente hasta que pierden toda su energía o vuelven a salir en forma de electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos X y catodoluminiscencia (Figura 2.19). En el microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés *scanning electron microscopy*), se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas (Figura 2.20).



Figura 2.19. Representación de las diferentes señales producidas por la interacción de un haz de electrones con una muestra material.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, existen dos realmente fundamentales en un microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz

incidente que interaccionan (colisionan) con los átomos de la muestra y quedan reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y la radiación resultante del impacto se recogen mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. Para el caso de los electrones secundarios se obtiene una imagen de la muestra de apariencia tridimensional. Por el contrario, en el caso de los retrodispersados, la intensidad de la emisión depende del número atómico medio de los átomos de la muestra y así, los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Por tanto, una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste [32].

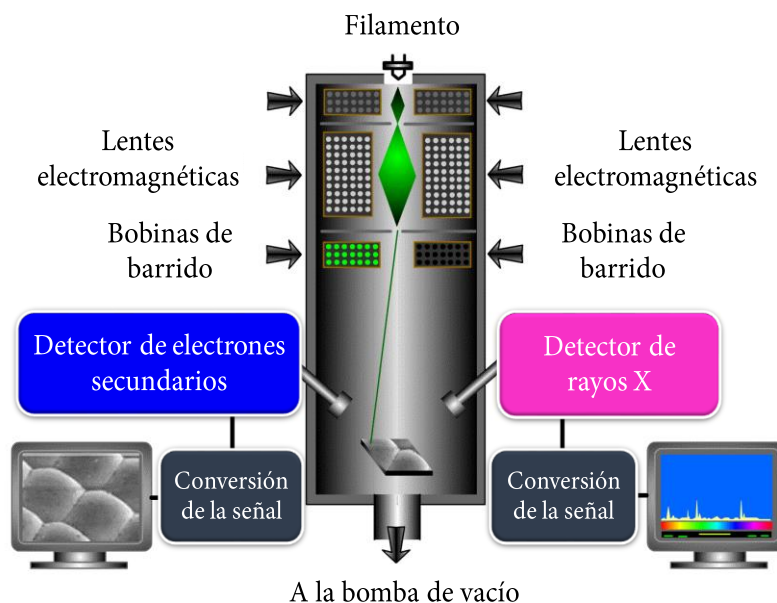


Figura 2.20. Esquema del sistema de caracterización SEM. El haz de electrones formado por el filamento se enfoca y direcciona con ayuda de lentes electromagnéticas hasta llegar a la muestra.

Los resultados SEM que se muestran en este trabajo se obtienen utilizando un sistema *CRESTEC CABL-9500C instrument*. Se trabaja con un voltaje de operación de

20 kV y todas las imágenes obtenidas son de electrones secundarios ya que la información que se pretende obtener es la distribución y la morfología de las partículas en la superficie de las muestras. El tratamiento de imágenes se realiza usando el software *image-J*.

2.3.4. Microscopio electrónico de transmisión (TEM y HRTEM)

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés *transmission electron microscopy*), el haz de electrones atraviesa la muestra al interactuar con ella, aportando diferente información a la de SEM. El rango de energía con el que se trabaja (típicamente entre 0.1 y 3 MeV) es mayor que en el caso del SEM. Asimismo, las muestras requieren de una preparación especial o bien tener un espesor suficientemente pequeño para que sean transparentes al haz de electrones. Un esquema genérico de este tipo aparece en la Figura 2.21. Mediante microscopía de transmisión se pueden obtener tres tipos de resultados: patrones de difracción de electrones, imágenes de contraste de difracción e imágenes de alta resolución [33].

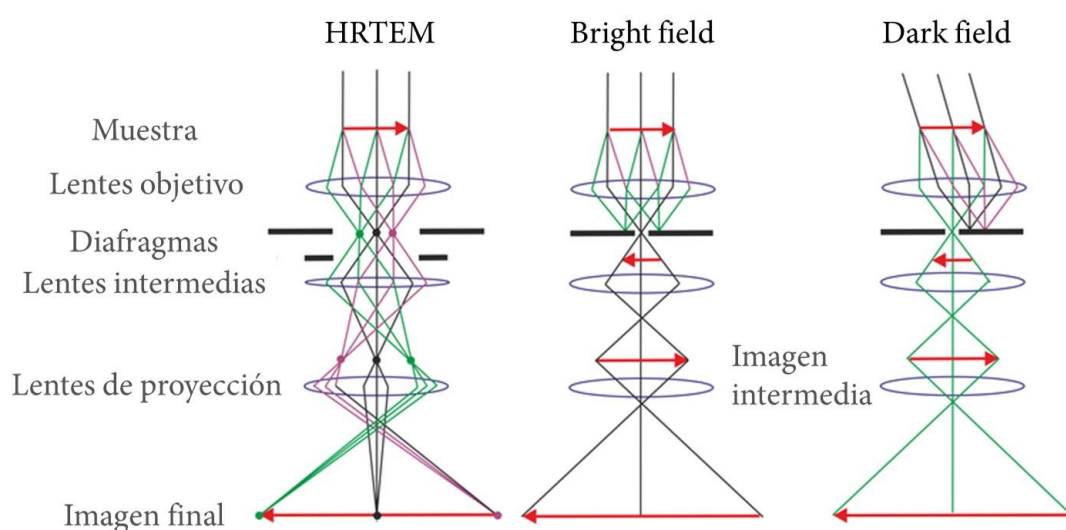


Figura 2.21. Representación del camino óptico seguido por el haz de electrones incidente según los modos de operación en un sistema de medida TEM: HRTEM, BF y DF (de izquierda a derecha).

En primer lugar, se pueden recoger los patrones de difracción de electrones en un área seleccionada (SAED, del inglés *selected area electron diffraction*). Estos patrones se forman a partir de todos los haces de electrones difractados en los planos cristalográficos

que siguen la ley de Bragg (Ecuación 2.5) y aportan información sobre la estructura cristalina y la orientación en ese eje de una zona determinada. En cuanto a las imágenes de contraste de difracción, hay diferentes modos de formación de estas imágenes para una muestra cristalina. Se pueden realizar usando el haz de electrones transmitido (BF, del inglés *bright field*) o bien con los haces difractados según la ley de Bragg (DF, del inglés *dark field*). El contraste obtenido en la imagen depende de la reflexión de Bragg seleccionada y de su profundidad dentro de la muestra pudiendo alcanzar una resolución especial del orden del nanómetro.

En el caso de las imágenes de campo claro (BF), usando una apertura adecuada se permite sólo el paso del haz transmitido, es decir, de aquellos electrones que sufren poca interacción con la muestra (Figura 2.21). Esta técnica, por ello, es sensible al grosor de la muestra y a variaciones en el número atómico. Para formar las imágenes de campo oscuro (DF), se coloca una apertura de modo que permita el paso de uno o varios haces difractados (Figura 2.21). Por tanto, en la imagen aparecen más claras aquellas zonas de la muestra que contribuyen al haz difractado seleccionado. Las imágenes de alta resolución (HRTEM, del inglés *high resolution TEM*) se forman como resultado de la interferencia de los haces incidente y difractado (Figura 2.21). Estas imágenes se obtienen del contraste de fase permitiendo obtener información de los planos cristalinos y de las posiciones atómicas con una resolución que puede llegar a alcanzar en condiciones favorables valores inferiores al angstrom.

Las medidas de microscopía electrónica de este trabajo se realizan con los microscopios JEOL JEM 2100, JEM 3000F y ARM200cF que trabajan con un voltaje de aceleración entre 200 y 300 keV para los dos primeros microscopios y para el último entre 80 y 200 keV.

2.3.5. Microscopía Raman confocal (CRM)

La microscopía Raman confocal (CRM, del inglés *confocal Raman microscopy*), es una técnica no destructiva que estudia las transiciones rotacionales y vibracionales de las moléculas o átomos cristalinos. El efecto Raman se descubre por C.V. Raman en 1928 [34] y se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática. Ésta depende de la polarizabilidad de las moléculas y para que se produzca es necesario que exista un

cambio en la frecuencia de los fotones procedentes de la fuente monocromática cuando ésta interactúa con la muestra [35].

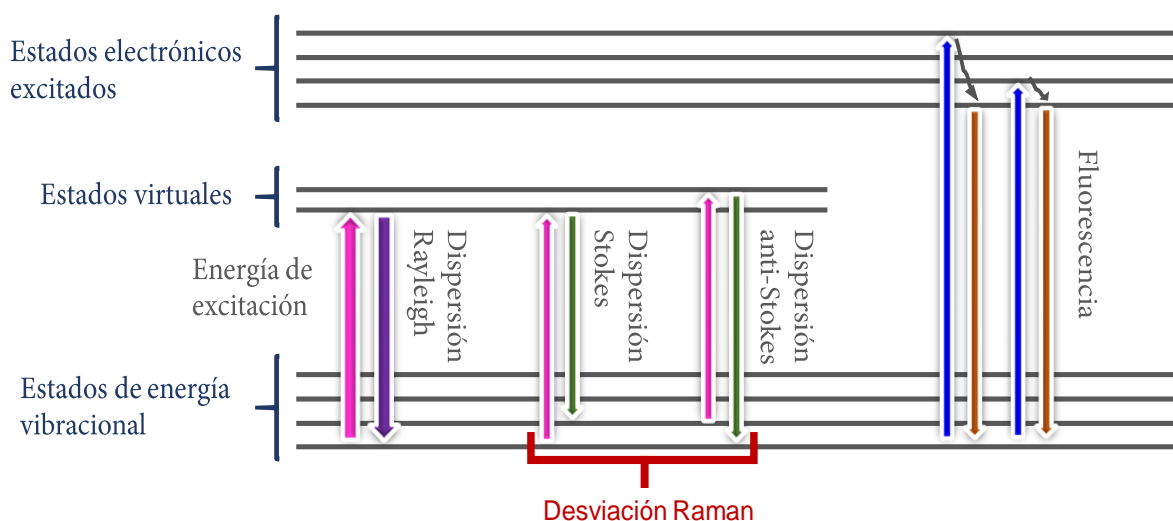


Figura 2.22. Esquema de los diversos procesos de dispersión inelástica observados en microscopía Raman. Cuando el material es irradiado mediante un haz láser, la molécula se sitúa en un estado energético virtual cuando es excitada en las dispersiones tipo Rayleigh, Stokes y anti-Stokes. Relacionado con el fenómeno de fluorescencia transita a un estado electrónico excitado superior.

El dispositivo emisor de luz monocromática más ampliamente utilizado es el láser. Cuando el haz láser es focalizado en la muestra, la mayoría de su energía es reflejada elásticamente. En este caso, la molécula es excitada a un estado electrónico virtual e inmediatamente regresa a su estado inicial liberando un fotón con una cierta energía. Si la energía del fotón de la luz reflejada es igual a la de la luz incidente, el proceso se denomina dispersión Rayleigh. Sin embargo, una molécula puede alojarse en un estado energético con mayor energía (dispersión Stokes con emisión de un fotón) o menor energía (dispersión anti-Stokes con absorción de un fotón) (Figura 2.22). La desviación Raman observada en la frecuencia corresponde a la diferencia entre los niveles energéticos moleculares. Por tanto, los modos vibracionales de las moléculas (bandas) pueden ser identificados mediante desviaciones Raman en el espectro de luz reflejada inelásticamente [36].

La microscopía Raman es extraordinariamente sensible a la naturaleza química y propiedades estructurales de la muestra. La posición de la banda, intensidad y ancho de banda analizados en un espectro Raman, están íntimamente relacionados con el orden

cristalino, con el tamaño de partícula (o dominio cristalino) y con los defectos en las muestras [37]. La posición de la banda es sensible a estrés de la red. Un estrés por tensión está relacionado con un aumento del espaciado de la red y, por tanto, disminuye la frecuencia Raman del modo vibracional. En cambio, un estrés por compresión implica un acortamiento en las distancias que conforman la red. Esto se traduce en una desviación de la posición de la banda hacia mayores frecuencias Raman. Todo este fenómeno está relacionado con la ruptura de la simetría traslacional del cristal que puede ser producida por defectos estructurales como fronteras de grano o dislocaciones en materiales nanocristalinos.

Por otro lado, el ancho de banda o la forma del espectro Raman están relacionados con el orden cristalino y la densidad de defectos. En principio, el ancho de banda está ligado al tiempo de vida de los fonones de la red. Si hay desorden cristalino o defectos en la red, existe una disminución en los tiempos de vida de los fonones. Esto se traduce en un aumento en el ancho de banda Raman. Otro parámetro muy sensible a la estructura de los cristales es la intensidad de las bandas Raman. La cantidad de material está directamente relacionada con la intensidad y un daño en la red conduce a una disminución de la intensidad de los modos debido a una ruptura de enlaces y cambios en las posiciones atómicas [37]. La microscopía Raman también se utiliza para la discriminación de materiales y la determinación del tipo de especies que se pueden encontrar en una determinada muestra. Sin embargo, en el caso de materiales metálicos como el oro, al incidir con un haz láser se produce el fenómeno de fluorescencia. Esto puede enmascarar el espectro Raman de otros materiales. Se realizan muchos esfuerzos tecnológicos para poder separar ambas señales o reducir la fluorescencia [38], pero es un problema aún sin resolver.

Las muestras de este trabajo se investigan mediante un microscopio Raman confocal *Witec Micro-Raman Confocal ALPHA 300RA*. Se realizan medidas en un rango comprendido entre -193 y 600 °C. El haz láser está polarizado en el plano p (paralelo al plano de incidencia), y es producido por un material perteneciente al grupo *garnet*, grupo al que pertenecen una familia de silicatos con fórmula molecular $X_2Y_3(SiO_4)_3$ siendo X e Y otros elementos. En este caso se emplea un láser de *Nd-YAG* y está compuesto por aluminio e ytrio bajo la fórmula $Y_3Al_5O_{12}$ dopado con neodimio. La resolución óptica del microscopio confocal en el plano XY es de 200 nm y en el plano

XZ (o YZ) es de 500 nm (apertura numérica 0.9). La resolución espectral del sistema en las mejores condiciones es de 0.02 cm^{-1} . En cambio, la plataforma piezoeléctrica donde se sitúa la muestra posee una precisión lateral de 4 nm y vertical de 0.5 nm . En todas las medidas la potencia de excitación láser está fijada a 0.7 mW para evitar cualquier daño u oxidación de la muestra. Por último, los espectros Raman recogidos se analizan usando el software *Witec Control Plus*.

2.3.6. Espectroscopía Mössbauer

Como su nombre indica, la espectroscopía Mössbauer está basada en el efecto Mössbauer. Este efecto consiste en la emisión y absorción resonante de radiación γ por núcleos sin pérdida de energía debido al retroceso nuclear. Estos niveles de energía están influenciados por un entorno eléctrico y magnético que pueden modificar o separar estos niveles de energía. Por lo tanto, estos cambios se utilizan para obtener información sobre el ambiente químico de los átomos dentro de un sistema. El retroceso mecánico hace referencia a que un núcleo libre, durante la emisión o absorción de radiación γ , retrocede debido a la conservación del momento lineal.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds								
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Figura 2.23. Tabla periódica de los elementos donde se detecta el efecto Mössbauer (color azul).

Asimismo, como los átomos están oscilando debido al movimiento térmico aleatorio, la energía de radiación y tiene un rango de valores dispersos causados por el

efecto Doppler. Como la resonancia ocurre sólo cuando las energías de transición de los núcleos que emiten y absorben son iguales, el efecto es específico para cada isótopo (mismo número de protones, diferente número de neutrones). Sin embargo, los isótopos que pueden presentar eventos libres de fonones se limitan a aquellos cuyo primer estado excitado sea de muy baja energía, dado que sólo ocurre resonancia libre de pérdidas o efecto Mössbauer cuando la radiación gamma es de baja energía. Por el contrario, cuando la radiación γ es de mayor energía se producen retrocesos con pérdida de energía. En la Figura 2.23 se muestran los elementos de la tabla periódica en los que se observa efecto Mössbauer.

Los cambios de energía causados por las interacciones a nivel nuclear son muy pequeños y para detectarlos es necesario variar minúsculamente la energía de la radiación γ proveniente de la fuente. La técnica detecta cambios de 1 parte en 10^{12} en el ^{57}Fe , por ejemplo. Variaciones del orden de tales cambios sobre la energía de la radiación γ se logra experimentalmente usando el efecto Doppler. En espectroscopía Mössbauer la fuente de radiación γ se puede mover en dirección al material absorbente para producir las pequeñas variaciones de energía necesarias. Esto se consigue normalmente haciendo oscilar la fuente radioactiva con una velocidad de unos pocos mm/s y detectando el espectro en pasos discretos de velocidad. Por lo tanto, por conveniencia, la escala de energía de un espectro Mössbauer se registra en términos de la velocidad relativa entre la fuente y el absorbente. Esta es la razón por la que en el eje X de la representación de un espectro Mössbauer aparece en unidades de mm/s . Las variaciones en la energía del núcleo se deben a la interacción de éste con la nube de carga que lo rodea, y se denominan interacciones hiperfinas. Estas interacciones son principalmente el corrimiento isomérico, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción magnética hiperfina o efecto Zeeman nuclear, las cuales dan información sobre el entorno químico de los núcleos Mössbauer y de esta manera permiten hacer espectroscopía Mössbauer en las muestras bajo estudio que contienen los núcleos susceptibles de este efecto [39]. Esto es: el estado de oxidación, el número de coordinación, la magnitud del campo hiperfino, la identificación e incluso el porcentaje de diferentes fases magnéticas presentes en la muestra.

En este trabajo se miden tanto muestras en polvo como en película delgada. Debido a ello, las medidas se llevan a cabo empleando dos tipos de configuraciones distintas: en

modo transmisión para las muestras en polvo y en modo reflexión para las muestras en capa fina (Figura 2.24). En el modo de transmisión se obtiene información acerca de toda la muestra, la cual debe ser lo suficientemente fina para que la radiación γ incidente pueda atravesarla y la señal sea recogida con un detector. En cambio, para el modo de reflexión, denominado (ICEMS, del inglés *integral converter electron Mössbauer spectroscopy*), se opera de manera distinta. Este modo es apto para muestras en forma de película delgada, donde el contenido en muestra es muy bajo en comparación con las muestras en polvo. El espectro Mössbauer se obtiene mediante la recolección de electrones (Figura 2.24) producidos por la desexcitación después de la absorción resonante nuclear mediante un proceso de conversión interna. La muestra se aloja en una pequeña cámara llena de un gas de acetona con una determinada presión. Este gas se ioniza aplicando una diferencia de potencial y los electrones despedidos de la muestra son recogidos en un contador. Este contador almacena la señal en distintos canales dependiendo de la energía de los electrones acelerados. El camino libre de los electrones en un sólido es muy corto. Por tanto, con esta técnica se obtiene información acerca de los primeros 100 nm de espesor del recubrimiento [40].

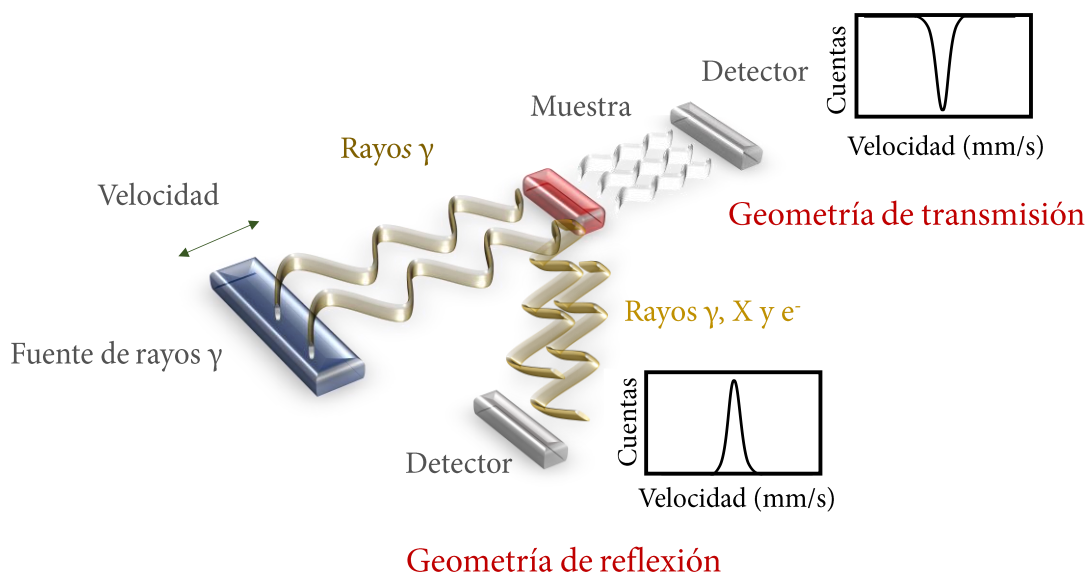


Figura 2.24. Representación de los modos de transmisión y reflexión (ICEMS) en espectroscopía Mössbauer. Las contribuciones de los espectros Mössbauer obtenidos aparecen formando máximos (espectro de reflexión) o mínimos (espectro de transmisión/absorción).

El equipo que se utiliza en este trabajo es de fabricación casera y trabaja con una fuente radiactiva de Co^{57} . Ésta decae por captura electrónica hasta un estado metaestable

Fe⁵⁷ y acto seguido emite un fotón de energía 14.4 keV por conversión interna. En el caso de la reflexión, las medidas se hacen a temperatura ambiente. Por el contrario, en el sistema de transmisión, se puede acoplar un criostato y se realizan medidas en función de la temperatura estudiando las propiedades estructurales y el orden magnético de los óxidos de hierro estudiados.

2.3.7. Espectroscopía de absorción de rayos X (XAS)

La absorción de rayos X (XAS, del inglés *X-ray absorption spectroscopy*) es una técnica que proporciona información elemental acerca de la estructura geométrica y/o electrónica de un material gracias a su excitación con rayos X. Este tipo de experimentos se realizan mayoritariamente en grandes instalaciones (sincrotrones), las cuales pueden proporcionar una radiación de rayos X intensa, estable y ajustable. La intensidad de los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y el material disminuye cuando los rayos X alcanzan la superficie y pueden ser procesos de dispersión o de absorción (Figura 2.25). El rango de energías de los rayos X empleado va desde 100 eV hasta 500 keV . En este rango los rayos X son absorbidos y se promueve la excitación de un electrón que se aloja en otro nivel energético con menor energía [41]. Dentro del rango energético de los rayos X, éstos se clasifican como rayos X duros y blandos. Los primeros poseen una energía del orden de las decenas de keV mientras que se designan como blandos cuando se encuentran por debajo de este valor [42]. Cada uno de ellos es más sensible a determinadas capas electrónicas de los átomos. Los rayos X blandos excitan los electrones que se encuentran cerca del nivel de Fermi (energéticamente), y son más sensibles a la estructura electrónica. En cambio, los rayos X duros son más sensibles a la estructura cristalina ya que excitan los electrones de los niveles más internos. La radiación sincrotrón sigue la ley de Lambert-Beer cuando interacciona con la muestra:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad [2.10]$$

I_0 es la intensidad de los rayos X monocromática incidente, x es el espesor de la muestra, I es la intensidad transmitida y μ es el coeficiente de absorción que depende del tipo de átomo, de la densidad del material y de la energía. Debido al carácter discreto de los niveles de energía, a partir de un valor para un determinado elemento, se produce

un incremento drástico de la absorción. Este punto se denomina borde de absorción y ocurre cuando la energía incidente origina la excitación de un electrón situado en las capas más internas y lo promociona al estado energético continuo produciendo un fotón. Existen diferentes bordes de absorción (K, L, M...) dependiendo de la capa nuclear de la que se extrae el electrón. En la Figura 2.25 se muestra un espectro XAS típico y las cuatro zonas en las que se divide [42,43]:

- Zona del pre-pico: Está comprendida para un intervalo de energías $E < E_0$, donde E_0 es la energía donde se localiza el borde de absorción. La zona del pre-pico junto con la del post-pico se emplean para normalizar el espectro de absorción.
- Borde de absorción: Se corresponde con el punto en el que los electrones excitados de las capas nucleares pasan al nivel de Fermi. Esta región es muy sensible al estado de oxidación de los materiales, número de coordinación y aporta información acerca de la estructura electrónica del compuesto a estudiar [42,43]. Para cualquier análisis de XAS es necesario calibrar la energía con el borde de absorción.

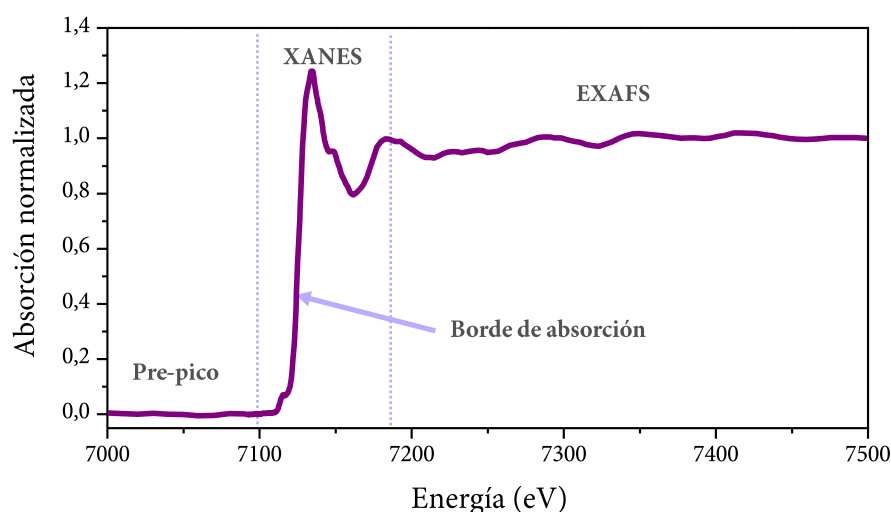


Figura 2.25. Espectro XAS de un recubrimiento de óxido de hierro III medido en el borde K del Fe (7112 eV) en modo de fluorescencia en la línea SpLine BM25a situada en *The European Synchrotron* (ESRF).

- Zona XANES (del inglés, *X-ray absorption near edge structure*): Es la región situada desde 10 eV antes del borde de absorción hasta unos 50 eV después del mismo. Aquí se suceden las transiciones de los electrones nucleares hasta niveles

no ligados cercanos a la energía de Fermi. Estas transiciones son muy probables produciendo en el espectro XAS picos estrechos de gran intensidad.

- Zona EXAFS (del inglés, *extended X-ray absorption fine structure*): Se corresponde con la región comprendida entre 50 eV después del borde de absorción hasta los 1000 eV después de él. En esta área se observan diferentes oscilaciones ya que el coeficiente de absorción se modifica debido a la dispersión que sufren los fotones con los átomos vecinos. De los análisis recogidos en esta región se puede obtener información acerca de distancias interatómicas, entorno químico de los vecinos, y/o tensiones en la red cristalina.

Las medidas XAS presentadas en este trabajo se llevan a cabo en la rama A de la línea española de radiación sincrotrón, SpLine. Ésta está situada en Grenoble (Francia) en la gran instalación ESRF [44,45]. Las muestras se miden en el borde K del Fe (7.112 keV) en un rango de temperaturas que comprende desde -269 hasta 25 °C y el análisis de los datos se realiza utilizando el software *ATHENA* [46].

2.3.8. Magnetómetro de superconductores con interferencia cuántica (SQUID)

El término SQUID es el acrónimo del término inglés *superconducting quantum interference device* basado en el fenómeno físico llamado efecto Josephson que mide variaciones del flujo magnético con una gran resolución. Esta técnica de medida de propiedades magnéticas de los materiales es una gran aplicación científica derivada del fenómeno de la superconductividad. Se denomina efecto Josephson a la corriente eléctrica que fluye a lo largo de un material superconductor sin pérdidas de energía [47,48].

El dispositivo SQUID consiste en un anillo superconductor con dos uniones Josephson, es decir, dos semianillos unidos por una capa aislante. De este modo, los pares de Cooper, responsables de la superconductividad, pueden atravesar esta unión por efecto túnel creando una supercorriente cuyo valor está dado por:

$$J = J_0 \sin \delta \quad [2.11]$$

Donde δ es la diferencia de fase de las funciones de onda que describen el comportamiento cuántico de los pares a uno y otro lado de la unión. J_0 depende únicamente de la estructura de la unión, mientras que la diferencia de fase depende del potencial aplicado entre los extremos:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} = \frac{2\pi V}{\Phi_0} \quad [2.12]$$

En la expresión anterior, $\Phi_0 = h/2e$ es el cuanto de flujo cuyo valor es $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ Wb}$. Cuando $V=0$ la corriente es independiente del tiempo (efecto Josephson DC), mientras que si $V \neq 0$ se produce una modulación periódica de la corriente (efecto Josephson AC). Puede demostrarse que la corriente a través de las uniones varía de forma periódica con el flujo magnético que atraviesa el anillo, siendo el periodo el cuanto de flujo:

$$J = J_0 \sin \delta \cos \frac{e \Phi}{h} + \frac{2V}{R} \quad [2.13]$$

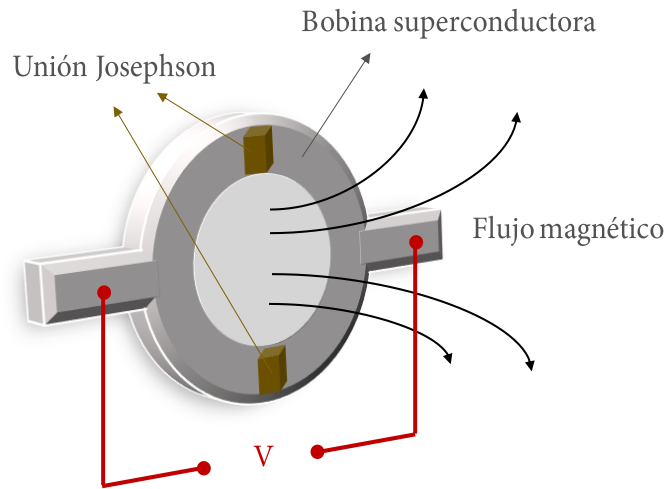


Figura 2.26. Esquema del sistema de medida SQUID. En color amarillo se indican las uniones Josephson compuestas por un material aislante necesario para que se produzca el efecto túnel dentro de un anillo superconductor.

Las características I-V de este dispositivo dependen por tanto del flujo magnético. En un SQUID DC, normalmente se establece una corriente fija I_0 a través del dispositivo, recogiendo la variación de la tensión con el flujo. El valor de esta corriente I_0 se escoge de manera que la amplitud de la tensión sea máxima. Habitualmente, la medida del flujo magnético se realiza directamente con el dispositivo SQUID. El campo

a medir atraviesa una bobina detectora (bobina superconductora), que forma parte de un transformador de flujo (Figura 2.26). La supercorriente creada por la variación de flujo en la bobina detector recorre otra bobina con más vueltas denominada bobina de entrada. El flujo creado por esta bobina es el medido por el SQUID.

Por último, las medidas magnéticas se desarrollan usando un magnetómetro *SQUID MPMS-XL*, trabajando en un rango térmico entre -269 y 25 °C bajo un campo magnético máximo aplicado de 60 kOe.

2.3.9. Balanza traslacional de campo variable (VFTB)

La balanza traslacional de campo variable (VFTB, del inglés *variable field translation balance*), es un instrumento para medir imanaciones isotérmicas con campos variables a la vez que se estudia la dependencia térmica asociada con los parámetros magnéticos. Está diseñada para medir señales magnéticas débiles típicamente encontradas en magnetismo de rocas. Por ello, es la técnica que se emplea para medir las propiedades magnéticas de los restos arqueológicos analizados en este trabajo.

La VFTB es una modificación de la balanza traslacional de campo horizontal [49]. La diferencia con ésta reside en que las piezas polares están separadas en un conjunto de cuatro bobinas de gradiente (Figura 2.27). El concepto de separar las piezas polares y producir un campo magnético inducido y un gradiente de campo fue propuesto por McKeechan en 1934 [50]. Este gradiente de campo varía con una cierta frecuencia de oscilación comprendida entre 2 - 4 Hz. La parte oscilante del sistema consta de un péndulo que posee una suspensión bifilar donde está alojada la muestra fijada a un soporte de muestra hecho de cuarzo. El movimiento del sistema se consigue aplicando una fuerza periódica y generada por las bobinas de gradiente. Existe una frecuencia de resonancia del péndulo por el cual se obtiene la mayor sensibilidad, pero también se puede trabajar en modo de no resonancia para medir muestras magnéticas más duras. El movimiento de la muestra es monitorizado por un transformador diferencial de variación lineal. Esta señal adquirida es proporcional al momento magnético de la muestra. Las medidas en función de la temperatura son posibles ya que la unidad de temperatura se encuentra entre las piezas polares.

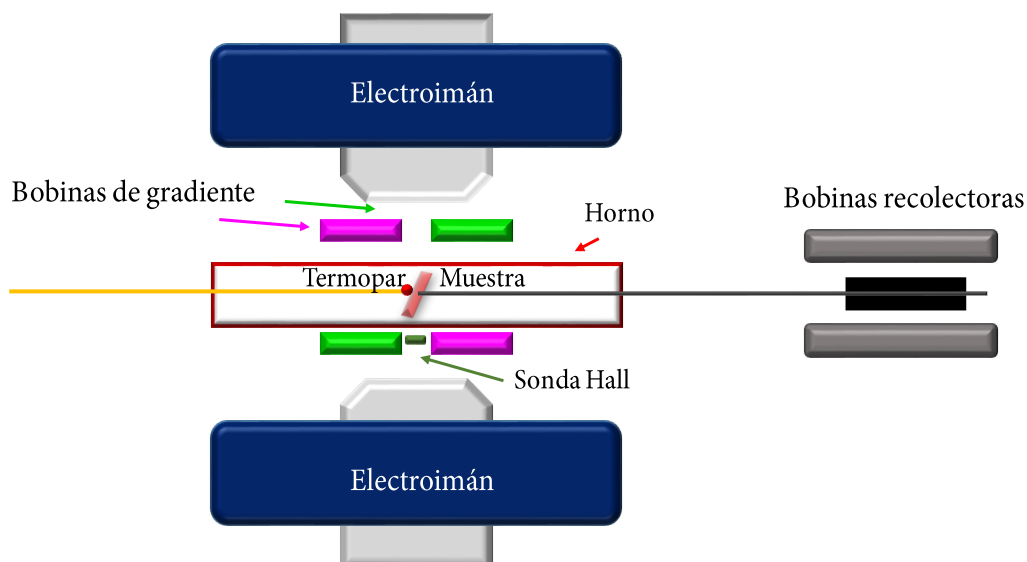


Figura 2.27. Ilustración del instrumento de medición VFTB. Se indican con colores rosa y verde las bobinas de gradiente necesarias para el movimiento del sistema.

Las curvas termomagnéticas pertenecientes a los restos arqueológicos analizados son tomadas usando el equipo *MMVFTB Magnetic Measurements*. El rango térmico utilizado está comprendido entre los 25 °C y los 700 °C bajo un campo magnético máximo de 10 kOe. Los datos son analizados con el software *RockMagAnalyzer*.

2.3.10. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

Cuando se quieren conocer las propiedades magnéticas de un material es muy típico obtener ciclos de histéresis magnéticos donde se relaciona el campo magnético aplicado con la imanación del material. Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, del inglés *vibrating sample magnetometer*) ofrece ventajas únicas con respecto a otros sistemas de caracterización magnética ya que es bastante rápido y posee una buena resolución. El fundamento físico de esta técnica se basa en los principios de inducción electromagnética de Faraday para producir una diferencia de potencial provocada por la variación del campo magnético [51]. El sistema está compuesto por un cabezal vibrante que hace oscilar la muestra magnética perpendicularmente al campo magnético generado por dos electroimanes toroidales (Figura 2.28).

El campo generado por los electroimanes es típicamente direccionado a la zona central con unas piezas polares con alta permeabilidad magnética. En la ley de inducción

magnética de Faraday, este campo induce una fuerza electromotriz cuando hay una variación de campo magnético:

$$\varepsilon = -N \frac{d\Phi_B}{dt} \quad [2.14]$$

Aquí ε es la fuerza electromotriz generada (o voltaje), N es el número de vueltas de la bobina, Φ_B es el flujo magnético y t es el tiempo. El campo magnético aplicado imana la muestra y la variación del campo producida por la vibración sinusoidal de la muestra induce un cambio en el voltaje. El voltaje se correlaciona con el momento magnético del material y puede usarse para obtener un ciclo de histéresis. A partir de aquí se pueden obtener propiedades magnéticas como: la curva de primera imanación, la imanación de saturación, la remanencia y la coercitividad. La imanación inicial puede proporcionar información acerca de cómo interaccionan los dominios magnéticos dentro de la muestra. Por ejemplo, si la curva tiene una pendiente muy empinada, probablemente los dominios magnéticos cambian rápidamente su dirección para situar los momentos magnéticos en dirección paralela al campo magnético aplicado. Cuando todos los espines están alineados en la dirección del campo el valor de saturación del material no importa que sea ferri-, ferro- o antiferromagnético.

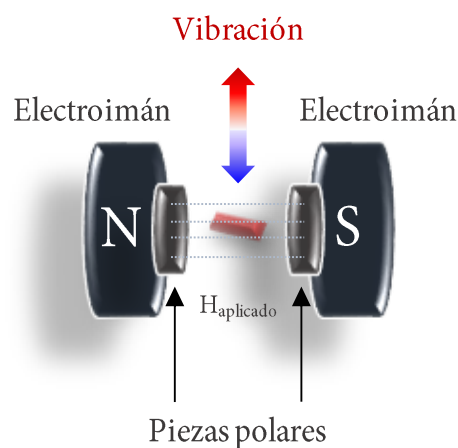


Figura 2.28. Representación del sistema de medida VSM. La vibración de la muestra se produce perpendicularmente a la misma para dar lugar a la fuerza electromotriz.

Si se aplica ahora un campo magnético en sentido opuesto, la pendiente de la imanación puede proporcionar información acerca del tipo de material. A campo magnético aplicado nulo, el material magnético retiene parte de la imanación inicial. Esta imanación remanente se conoce como remanencia del material. La remanencia es

un claro indicador de cómo de rápido se alinean los momentos magnéticos bajo un campo magnético aplicado y por tanto, de su respuesta magnética. Cuando se detecta que la imanación del material cae a cero cuando se continúa aplicando campo magnético en el mismo sentido se le conoce como coercitividad. Este factor es el indicador de la dureza del material magnético. Con los valores de coercitividad y remanencia se conoce la energía magnética que es capaz de almacenar el material mediante el producto $BH_{m\acute{a}x}$.

El sistema VSM que se usa a lo largo de la tesis es un equipo *Lakeshore Vibrating Sample Magnetometer*, trabajando en un rango de temperaturas comprendido entre 25 y 1000 °C con un campo magnético máximo aplicado de 15 kOe.

2.4. Referencias del capítulo II

- [1] Danks A. E., Hall S. R. and Schnepf Z., The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons* **3**, 91–112 (2016)
- [2] Cornell R. M. and Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. WILEY-VCH (1996)
- [3] Sakurai S., Namai A., Hashimoto K. and Ohkoshi S-I., First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -phase), *Journal of the American Chemical Society* **131**, 18299–18303 (2009)
- [4] Ebelmen M., On the synthesis of silica gels from alkoxides, *Annales de chimie et de physique* **16**, 129 (1846)
- [5] Ebelmen M., Sur l’hyalite artificielle et l’hydrophane, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences* **25**, 854 (1847)
- [6] Graham T., On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances, *Proceedings of the Royal Society of London* **13**, 335–341 (1864)
- [7] Levene, L. and Thomas, I. M., Process of converting metalorganic compounds and high purity products obtained therefrom, Patent CA 975385A (1972)
- [8] Dislich, H., New routes to multicomponent oxide glasses. *Angewandte Chemie International Edition in English* **10** 363–370 (1971)
- [9] Konijnendijk W. L. Preparation of homogeneous borosilicate glasses by wet-chemical techniques, *Verres Refractaires* **27**, 11–14 (1973)
- [10] Strawbridge I., Craievich A. F. and James P. F., The effect of the H₂O/TEOS ratio on the structure of gels derived by the acid catalysed hydrolysis of tetraethoxysilane, *Journal of Non-Crystalline Solids* **72**, 139–157 (1985)

- [11] Kamiya, K., Sakka, S. and Mizutani M., Preparation of silica glass fibers and transparent silica glass from silicon tetraethoxide, *Journal of the Ceramic Association, Japan* **86**, 553 (1978)
- [12] Ohkoshi S-I., Sakurai S., Jin J. and Hashimoto K., The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystals that exhibit a huge coercive field, *Journal of Applied Physics* **97**, 8–11 (2005)
- [13] Mohapatra M. and Anand S., Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides – a review, *International Journal of Engineering, Science and Technology* **2**, 127–146 (2010)
- [14] Zaihua W., Xinjun L. and Ziping F., The effect of CTAB on the citrate sol-gel process for the synthesis of sodium beta-alumina nano-powders, *Bulletin Korean Chemical Society* **32**, 1310–1314 (2011)
- [15] MacHala L., Tucek J. and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: a review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [16] Yoshikiyo M., Namai A., Nakagawa K. and Ohkoshi S-I., Magnetic glass-film based on single-nanosize ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *AIP Advances* **7**, 56218 (2017)
- [17] Tucek J., Zboril R., Namai A. and Ohkoshi S-I., ϵ -Fe₂O₃: an advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling, *Chemistry of Materials* **22**, 6483–6505 (2010)
- [18] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martin y Marero D. and Nogues J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **98**, 1–5 (2005)
- [19] Rao A. V. and Kulkarni M. M., Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels, *Materials Chemistry and Physics* **77**, 819–825 (2002)
- [20] Kim C. E., Yoon J. S. and Hwang H. J., Synthesis of nanoporous silica aerogel by ambient pressure drying, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **49**, 47–52 (2009)
- [21] Brinker C. J. Frye G. C., Hurd A. J. and Ashley C. S., Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films* **201**, 97–108 (1991)
- [22] Faustini M., Louis B. and A. Albouy P., Kuemmel M. and Grosso D., Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7637–7645 (2010)
- [23] Kusano Y., Fujii T., Takada J., Fukuhara M., Doi A., Ikeda Y. and Takano M., Epitaxial growth of ϵ -Fe₂O₃ on mullite found through studies on a traditional japanese stoneware, *Chemistry of Materials* **20**, 151–156 (2008)
- [24] Sabat K. C., Rajput P., Paramguru R. K., Bhoi B. and Mishra B. K. Reduction of oxide minerals by hydrogen plasma: an overview, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **34**, 1–23 (2014)

- [25] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 14414 (2015)
- [26] Jenkins R. and Snyder R. L., *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc. (1996)
- [27] Suryanarayana C. and Norton M. G., *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, Springer US (1998)
- [28] Patterson A. L., The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Physical Review* **56**, 978–982 (1939)
- [29] Binnig G. and Quate C. F., Atomic force microscope, *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (1986)
- [30] Bhushan B. and Qi J., Phase contrast imaging of nanocomposites and molecularly thick lubricant films in magnetic media, *Nanotechnology* **14**, 886–895 (2003)
- [31] Springer award thesis: Serrano A., *Modified Au-based nanomaterials studied by surface plasmon resonance spectroscopy* (2015)
- [32] Watt I. M., *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, 2nd ed. Cambridge University Press (1997)
- [33] Ludwig Reimer, H. K. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*; Springer Science & Business Media (2008)
- [34] Raman C. V., A new radiation, *Indian Journal of Physics* **2**, 387–398 (1928)
- [35] Albella J. M., *Preparación, Propiedades Y Aplicaciones*, Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC (2003)
- [36] Ferraro J. and Nakamoto K., *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press: Orlando, FL, USA (1994)
- [37] Jawhari T., Micro-Raman spectroscopy of the solid state: applications to semiconductors and thin films, *Analysis* **28**, 15–21 (2001)
- [38] Hasegawa T., Nishijo J. and Umemura J., Separation of Raman spectra from fluorescence emission background by principal component analysis, *Chemical Physics Letters* **317**, 642–646 (2000)
- [39] Bertaut E. F., Bassi G., Buisson G., Chappert J., Delapalme A., Pauthenet R., Rebouillat H. P. and Aleonard R., Étude par effet Mössbauer, rayons X, diffraction neutronique et mesures magnétiques de $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$, *Le Journal de Physique* **27**, 433–448 (1966)
- [40] Kajcsos Z., Meisel W., Kuzmann E., Tosello C., Gratton M. L., Vertes A., Gutlich P. and Nagy D. L., ICEMS and DCEMS study of Fe layers evaporated onto Al and Si. *Hyperfine Interactions* **57**, 1883–1888 (1990)

- [41] Koningsberger D. C. and Prins R., *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY (1987)
- [42] Attwood D., *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*, Cambridge University Press (1999)
- [43] see <http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas.pdf>
- [44] see <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM25>
- [45] Castro G. R., Optical design of the general-purpose Spanish X-ray beamline for absorption and diffraction, *Journal of Synchrotron Radiation* **5**, 657–660 (1998)
- [46] see <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/BruceRavel/Horae>
- [47] Josephson B. D., Possible new effects in superconductive tunnelling, *Physics Letters* **1**, 251–253 (1962)
- [48] Josephson B. D., The discovery of tunnelling supercurrents, *Proceedings of the IEEE* **62**, 838–841 (1974)
- [49] Collinson D. W., *Methods in Rock Magnetism and Palaeomagnetism: Techniques and Instrumentation*, Springer US (1983)
- [50] McKeehan L. W., Gaugian-Helmholtz coils for uniform magnetic fields, *Nature* **133**, 832–833 (1934)
- [51] Foner S., The vibrating sample magnetometer: experiences of a volunteer (invited), *Journal of Applied Physics* **79**, 4740 (1996)

Capítulo III

3. Nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ sintetizadas por sol-gel en forma de polvo

3.1. Introducción al capítulo III

En este capítulo se presenta una receta sol-gel realizada en medio básico con la que se pretenden obtener muestras de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ con el mayor grado de pureza posible embebidas en una matriz de sílice amorfa. Al tratarse de un polimorfo relativamente poco estudiado, el primer objetivo de este trabajo se centra en su síntesis para después comparar sus propiedades físicas con las reportadas en la bibliografía para muestras en polvo con un tamaño de partícula confinado en la nanoescala. Además, esta parte del trabajo posee también como objetivo incluir nuevas técnicas de caracterización estructural concerniente a este polimorfo para detectar nuevas propiedades no descritas hasta la fecha o complicaciones que resulten en la pérdida de la estabilidad de la fase durante la medida. Típicamente se realizan estudios mediante XRD, TEM y espectroscopía Mössbauer [1,2]. Por tanto, se escoge complementar estas medidas con una técnica de carácter local como es CRM y otra técnica, tipo *bulk* (carácter masivo, traducido del inglés), como es XAS.

3.2. Crecimiento y caracterización de las muestras

3.2.1. Síntesis de las muestras

Como se menciona en el capítulo II, el método sol-gel permite obtener muestras con un alto grado de homogeneidad y la posibilidad de controlar el tamaño de partícula. Todos los procesos son llevados a cabo a temperatura ambiente exceptuando el tratamiento final que tiene lugar a altas temperaturas y existen varios estudios que se centran en obtener muestras puras de ϵ -Fe₂O₃ con estas condiciones [3–5]. Con intención de mejorar la síntesis, en este trabajo se diseña una receta sol-gel que destaque por su simpleza y fácil modo de fabricación con costes muy reducidos para facilitar así un posible escalado industrial. Para ello, se reduce notablemente el número de etapas intermedias en la síntesis si se compara con las descritas en la literatura que emplean los mismos precursores [3–5] y se obtienen gramos de este material con una pureza cercana al 90% [6].

La elaboración de la receta comienza disolviendo en etanol absoluto (CH₃CH₂OH, *Panreac*) nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O, *Sigma-Aldrich* >98%), nitrato de bario (Ba(NO₃)₂, *Sigma-Aldrich* >98%) y CTAB (C₁₉H₄₂BrN, *Sigma Aldrich* >99%), con una relación molar de 8:0.5:7 respectivamente (Figura 3.1). Se pueden encontrar disponibles en el mercado dos precursores de óxido de hierro fácilmente: el sulfato de hierro heptahidratado (FeSO₄ · 7H₂O) y el nitrato de hierro nonahidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O). Aunque las dos sales se disuelven relativamente fácil en etanol, es muy probable que se produzca la formación de partículas de azufre cuando se forma el gel. Además, el azufre posee un tamaño atómico mayor que el nitrógeno y no se evapora tan fácilmente al elevar la temperatura en el proceso de densificación. Cuando éste es liberado al exterior en forma de vapor, tiene que atravesar la matriz de sílice mesoporosa y podría llevarse consigo mayor cantidad de muestra que en el caso de emplear nitratos, abriendo surcos de mayor tamaño en la superficie de la muestra. Por tanto, el nitrato de hierro es el precursor escogido del óxido de hierro.

La justificación del nitrato de bario reside en que hay diversos estudios en los que se comprueba que la adición de bario (casi tres veces más pesado que el hierro), dificulta el crecimiento de la micela precursora del óxido de hierro, retardando su crecimiento y

favoreciendo así la estabilidad y la formación de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]. También se prueban con otros elementos del grupo II de los alcalinotérreos, como el calcio, obteniendo resultados similares concernientes a las propiedades magnéticas [7]. Por el contrario, con el calcio se obtienen tamaños de partícula mucho menores, por lo que se usa el nitrato de bario habitualmente. Por último, se añade CTAB como compuesto surfactante que rodea a la micela de óxido de hierro para evitar la excesiva agregación entre micelas y formar partículas de menor tamaño que tengan mayor probabilidad de convertirse en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2].

Adición base fuerte

Adición matriz gota a gota

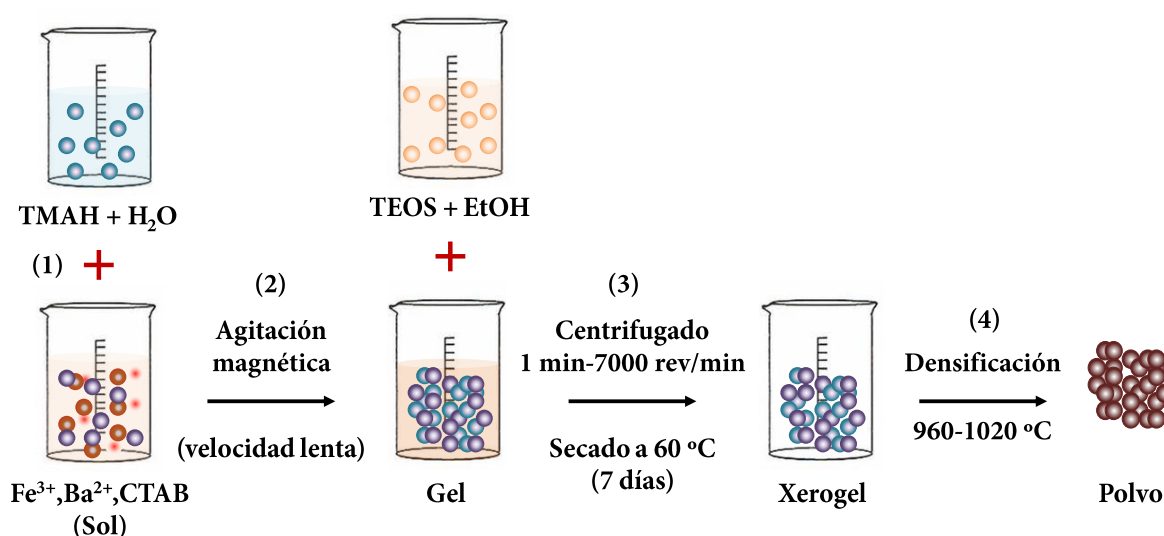


Figura 3.1. Esquema de la formación de nanopartículas de óxido de hierro III en medio básico. Primeramente se forman las micelas precursoras de óxido de hierro disueltas en etanol y se adiciona otra disolución acuosa con TMAH para que tengan lugar los procesos de hidrólisis y policondensación (1). Después se añade el TEOS gota a gota con una agitación magnética lenta (2). Cuando se alcanza la homogeneidad de la disolución se centrifuga y el precipitado resultante se seca a 60°C durante 7 días (3). Transcurrido este tiempo se procede al tratamiento de densificación (4).

Por otro lado, se prepara una disolución compuesta por agua destilada e hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (TMAH, del inglés *tetramethylammonium hydroxide*) ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich $\geq 97\%$) con una relación molar de 1:1. Este compuesto es una base muy fuerte ($\text{pH} > 13$) que sirve para acelerar la hidrólisis-policondensación y para minimizar la agregación entre las partículas. Se añade esta disolución a la primera de manera rápida y sin agitación magnética. De esta forma se observa cómo se forma el gel lentamente hasta que ocupa prácticamente todo

el volumen del vaso de precipitados. De momento no se añade el precursor de la matriz de sílice. Por tanto, primero se forma el gel compuesto por las micelas precursoras de ϵ - Fe_2O_3 controlando la agregación entre partículas con el CTAB y el TMAH y acto seguido, se añade el TEOS en una disolución con etanol absoluto como disolvente con relación molar 1:1. Este paso resulta crucial dado que debe añadirse gota a gota y con una velocidad de agitación magnética muy baja, prácticamente nula.

Una vez homogeneizada la disolución resultante, se rellenan recipientes de plástico (tipo *eppendorf*) y se procede a la centrifugación. Solamente es necesario centrifugar *1 min* a *7000 rev/min* para que se separe el gel del exceso de disolvente y se recoge el material gelificado. Este material gelificado se introduce en una estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ donde se mantiene durante una semana. Por último, para formar nanopartículas de óxido de hierro, se procede a practicar diferentes tratamientos de densificación entre $960\text{--}1020\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera oxidante. Todos estos procesos descritos están esquematizados en la Figura 3.1.

3.2.2. Caracterización estructural de las nanopartículas de ϵ - Fe_2O_3

3.2.2.1. XRD

La formación de nanopartículas de ϵ - Fe_2O_3 se produce en un rango térmico que comprende desde los $800\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Estas temperaturas en las que se sintetiza ϵ - Fe_2O_3 dependen principalmente de la porosidad de la matriz de sílice (que a su vez depende de la relación molar entre el silicio y el hierro) [9], de los precursores empleados [1] y de la lentitud en la que se produzcan los procesos de secado y densificación. Este último es clave ya que si se aceleran estos procesos, la evaporación de los grupos alcohólicos y del agua pueden producir excesivas fracturas tanto en la matriz de sílice como en las micelas precursoras de óxido de hierro, traduciéndose en que las fases termodinámicamente menos estables no se lleguen a formar. La Figura 3.2 muestra los difractogramas correspondientes a tres muestras densificadas a 960 , 990 y $1020\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se puede observar, los patrones de las muestras sintetizadas a 960 y $990\text{ }^\circ\text{C}$ presentan grandes similitudes. Los máximos de difracción son anchos y la relación señal/ruido es relativamente baja. Esto quiere decir que se trata de partículas de pocos

nanómetros donde su grado de cristalinidad es relativamente bajo. De igual modo, analizando las reflexiones que aparecen en el patrón de difracción, se determina que el principal compuesto presente es la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10]. No ocurre la misma situación para las partículas tratadas a 1020°C . Aquí el difractograma es completamente distinto y presenta una mayor intensidad y definición en los máximos de difracción. De las posiciones en las que aparecen las reflexiones de Bragg se deduce que el único material existente en la muestra es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por tanto, existe una ventana térmica estrecha entre la formación de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y su transición a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 3.2).

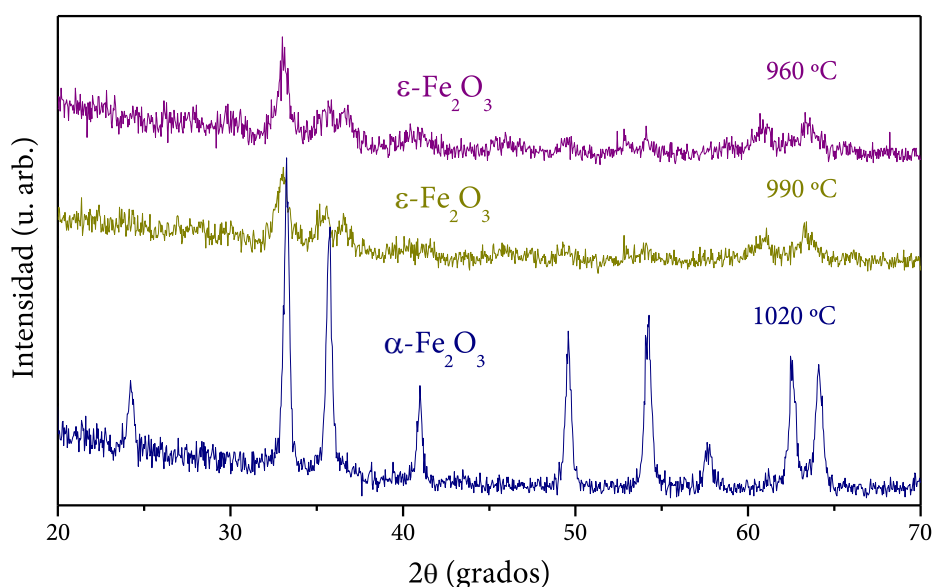


Figura 3.2. Patrón de XRD de nanopartículas de óxido de hierro III tratadas a 960 , 990 y 1020°C . La fase predominante en las muestras a 960°C y 990°C es la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [10]. Para el caso de la muestra tratada a 1020°C solamente existe el polimorfo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11].

La relación de Scherrer aporta una idea acerca del tamaño de partícula de manera rápida y aproximada. Si se escoge un factor de forma de 0.94 se obtiene un tamaño de partícula promedio de ~ 17.1 , ~ 18.3 y $\sim 31.7\text{ nm}$, respectivamente, para las muestras sintetizadas a 960 , 990 y 1020°C . Dado que no se encuentran grandes diferencias en el tamaño de partícula promedio de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se realiza una completa caracterización estructural y magnética de la muestra tratada a la temperatura más baja (960°C) ya que se espera menor cantidad de hematita que en el caso de 990°C o temperaturas mayores.

Los resultados obtenidos de XRD para la muestra tratada a 960°C se muestran en la Figura 3.3. Los máximos de difracción que aparecen se corresponden con los

característicos de ϵ - y α -Fe₂O₃. Desafortunadamente, la indexación de las diferentes reflexiones se complica ya que el máximo de mayor intensidad relativa (33.1°) es prácticamente coincidente para los dos polimorfos [10,11] y éstos también son muy anchos dado que se tratan de tamaños de partícula localizados en la nanoescala.

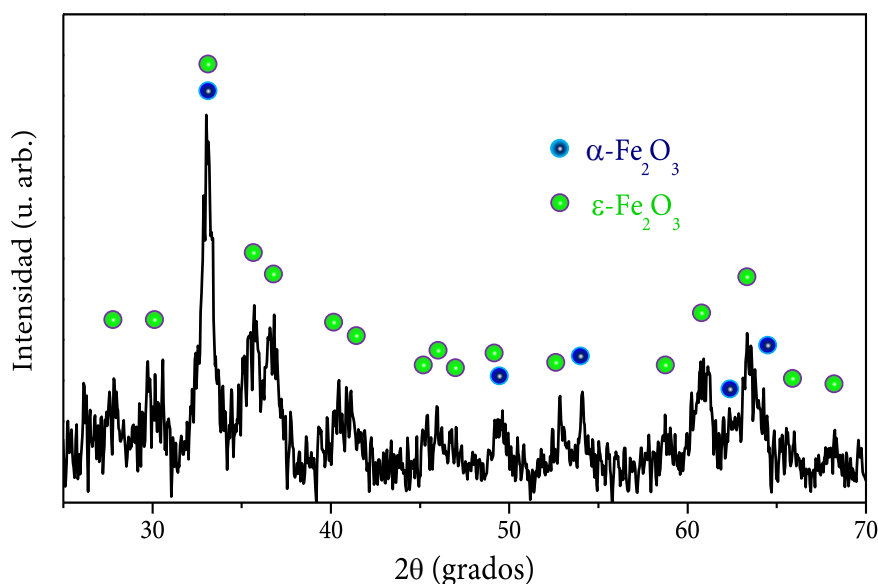


Figura 3.3. Patrón de XRD de nanopartículas de óxido de hierro III tratadas a 960 °C. Los máximos de difracción detectados se corresponden con las fases α - y ϵ -Fe₂O₃ [10,11].

En cambio, sí se puede estimar qué fase es predominante en la muestra. Para ello, se escoge una reflexión característica de ϵ -Fe₂O₃ que no solape con una de α -Fe₂O₃. Por ejemplo, se elige la reflexión (132) situada en 40.5°. Si se designa $I_{m\acute{a}xima}$ como la intensidad de la reflexión localizada en 33.1° y se compara con la intensidad de la reflexión (132), se obtiene una relación $I_{(132)}/I_{m\acute{a}xima} = 25\%$. Si ahora se compara la misma relación de intensidad cogida de otro patrón de XRD correspondiente a una muestra pura, se observa que es del 18% [10]. Por el contrario, para el caso de la α -Fe₂O₃, la reflexión correspondiente a la familia de planos (116) situada alrededor de 54.1° corresponde a una relación de intensidades de $I_{(116)}/I_{max} = 21\%$. Si se contrasta con una muestra pura, de α -Fe₂O₃ en este caso, se observa que la proporción es cercana al 44%. Por tanto, aunque sea una comparación semicuantitativa, se infiere que esta muestra es rica en fase ϵ -Fe₂O₃ con un tamaño de partícula (o dominio cristalino) de ~ 17.1 nm.

3.2.2.2. TEM

Se realizan medidas de TEM para conocer la distribución del tamaño de partícula y cómo están ubicadas en la matriz de sílice amorfa (Figura 3.4a).

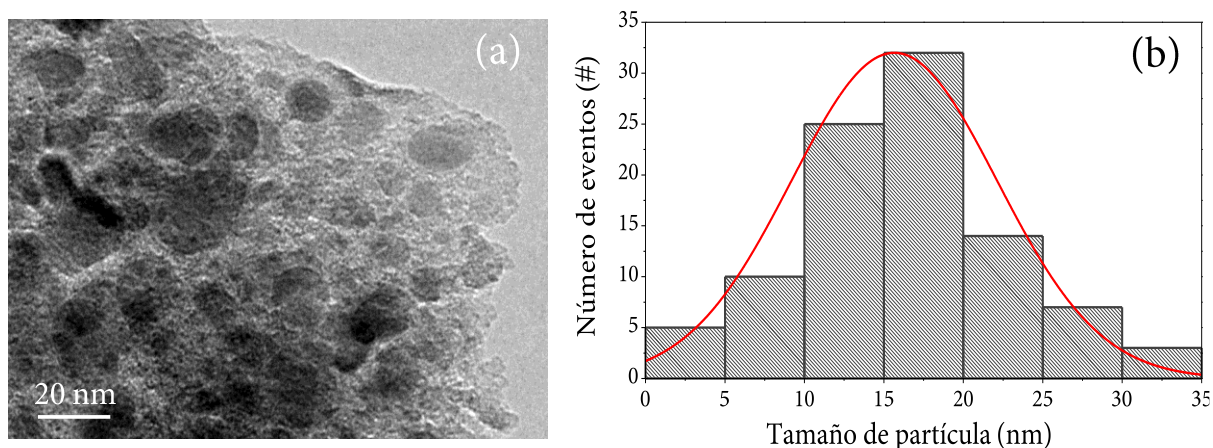


Figura 3.4. (a) Imagen de TEM y (b) distribución del tamaño de partícula de nanopartículas de óxido de hierro III.

Los resultados obtenidos muestran que el tamaño de partícula está comprendido entre 4 y 35 nm siguiendo una distribución normal con un tamaño de partícula promedio de ~16 nm (Figura 3.4b). Este valor es muy cercano al obtenido mediante la fórmula de Scherrer. Por tanto, queda demostrado que se puede calcular el tamaño de partícula mediante una técnica tipo *bulk* como es la XRD, o mediante una técnica muy localizada como es el TEM, acumulando estadística en diferentes zonas de la muestra.

En las medidas, algunas nanopartículas están orientadas al plano de incidencia del cañón de electrones del TEM y se pueden distinguir distintas familias de planos atómicos (Figuras 3.5a-b). Para saber cuáles son, se deben tener al menos dos direcciones de referencia para poder obtener el eje de zona de la nanopartícula estudiada. Las distintas reflexiones se calculan realizando la transformada de Fourier (FFT, del inglés *fast Fourier transform*) para obtener el patrón de difracción del área seleccionada (Figura 3.5a) (SAED, del inglés *selected area electron diffraction*). Teniendo en cuenta las condiciones de la FFT, el área seleccionada deber ser cuadrada para que el resultado sea real (Figura 3.5c).

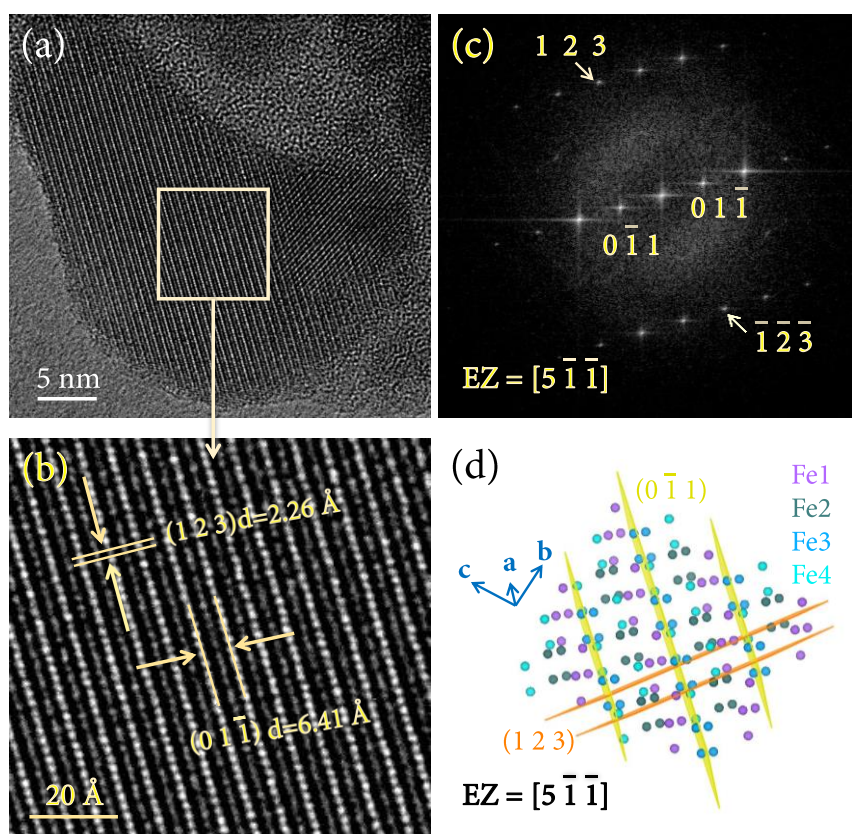


Figura 3.5. (a) Nanopartícula de ϵ -Fe₂O₃ con un tamaño alrededor de 35 nm; (b) Zoom del área marcada de color amarillo en la Figura a donde se aprecian diferentes distancias interplanares; (c) FFT obtenida en la misma zona marcada en la Figura (a) donde se indican las reflexiones correspondientes a las distancias interplanares de las ilustradas en la Figura (b); Representación esquemática de las posiciones catiónicas (Fe1, Fe2, Fe3 y Fe4) de la estructura de épsilon-Fe₂O₃ a lo largo del plano $[5\bar{1}\bar{1}]$. (EZ, eje de zona).

Analizando la distancia entre las reflexiones y calculando el ángulo entre las mismas se observa que las reflexiones que se aprecian corresponden a la familia de planos $[123]$ y $[01\bar{1}]$ (teniendo en cuenta que ϵ -Fe₂O₃ posee una estructura ortorrómbica) (Figura 3.5c). La reflexión (123) está asociada a la distancia interplanar 2.26 Å y la $(01\bar{1})$ con 6.41 Å. Si se realiza el producto vectorial se llega a que la partícula está orientada a lo largo del eje de zona $[5\bar{1}\bar{1}]$. Dada la alta resolución de la Figura 3.5b, se pueden conocer a qué distancias interplanares corresponden estas reflexiones simplemente midiendo entre planos atómicos. Por tanto, se indican estas familias de planos con flechas de color amarillo y se simula su estructura con el software *VESTA* para obtener una mejor visualización de la estructura en esta determinada orientación (no se dibujan los átomos de oxígeno por simplicidad) (Figura 3.5d).

3.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Mediante espectroscopia Mössbauer se puede obtener información acerca del entorno químico y se puede calcular el porcentaje de cada una de las fases magnéticas presentes en la muestra. En la Figura 3.6 se representa el espectro Mössbauer obtenido para muestras tratadas a 960 °C en modo transmisión a temperatura ambiente y a 20 K. Este espectro está previamente calibrado a las posiciones en energía dadas por una lámina de hierro fase α de 6 μm de espesor. En la Figura 3.6a se diferencian varias componentes magnéticas y un doblete paramagnético. El espectro completo se ajusta mediante lorentzianas teniendo en cuenta los parámetros estructurales de la fase α - y de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, añadiendo la contribución del doblete paramagnético. Éste no implica necesariamente que haya un porcentaje de la muestra que sea paramagnético. Sino que, probablemente se trate de nanopartículas que sean superparamagnéticas. Esto está relacionado con los tiempos de medida que se emplean en la espectroscopia Mössbauer y de manera general. El tiempo de medida τ en Mössbauer es muy alto, del orden de $\sim 10^6$ s. Al haber una fracción de nanopartículas superparamagnéticas en las que las fluctuaciones térmicas pueden producir una orientación magnética en diferentes direcciones, al acumular estadística, hace que en promedio se detecten como si se comportaran como un material paramagnético (se desarrolla esta discusión cuando se hable de las medidas a 20 K (Figura 3.6b)).

Como la estructura cristalina de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posee cuatro posiciones de hierro distintas (tres octaédricas y una tetraédrica), se deben observar cuatro sextetes: uno por cada una de ellas. Dos de las posiciones octaédricas poseen parámetros Mössbauer muy similares en energía y es muy complicado diferenciar entre una y otra. Como consecuencia, se considera que el mismo sextete corresponde a ambas contribuciones, al igual que otros autores proponen [12,13]. Siguiendo este enfoque, la relación de áreas espectrales queda como 1:1:2. Los parámetros Mössbauer obtenidos están indicados en la Tabla 3.1. Los parámetros Mössbauer obtenidos en esta muestra concuerdan muy bien con los reportados en la literatura [12,13]. Los sextetes correspondientes a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suman un total del 72% del área espectral y para el caso de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solamente un 8%. Resulta complicado discernir la naturaleza del doblete paramagnético que supone un 20% del total y se requieren medidas a baja temperatura donde las partículas

de menor tamaño dejarían de comportarse como superparamagnéticas y quedarían bloqueadas. Por ello, se toma un espectro Mössbauer a 20 K donde es muy probable que las partículas estén ordenadas magnéticamente ya a esa temperatura.

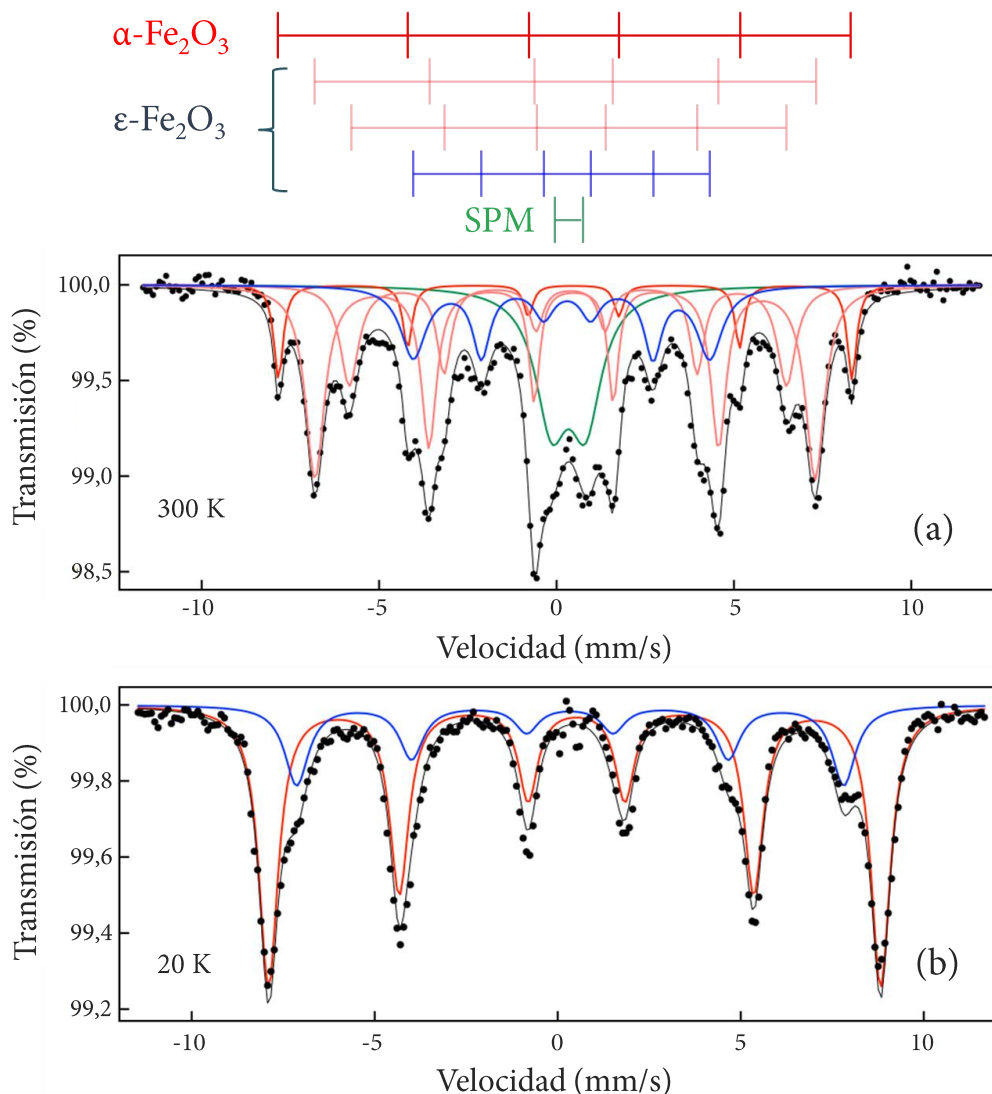


Figura 3.6. Espectro Mössbauer adquirido a temperatura ambiente (a) y a 20 K (b). Encima de la Figura (a) se indican las posiciones de los sextetes correspondientes a las posiciones octaédricas (color rojo) y tetraédricas (color azul). Cuando disminuye la temperatura los sextetes se expanden y se desplazan en distinta magnitud. Se observa el desplazamiento de todas las contribuciones octaédricas hacia la misma energía a 20 K.

Se observa que el espectro representado en la Figura 3.6b que posee solamente componentes magnéticas ordenadas y muy similares a las previamente publicadas por otros autores [12,13]. De nuevo, se realiza un ajuste lorentziano tomando sólo dos sextetes en el análisis, uno correspondiente a todas las posiciones octaédricas y otro a

las tetraédricas. Para los óxidos de hierro III, las contribuciones de los iones férricos coordinados de manera octaédrica poseen prácticamente la misma energía, lo que dificulta saber su procedencia. En cambio, para los iones férricos tetraédricos, éstos se distinguen muy bien de los octaédricos ya que poseen menor campo magnético hiperfino y menor corrimiento isomérico (Figura 3.6b). Estos cationes tetraédricos están solamente presentes en la estructura cristalina de la fase ϵ -Fe₂O₃ y corresponden a un 26% del área espectral. Si se compara este valor con el 18% obtenido a temperatura ambiente, no se puede asegurar que este porcentaje del doblete paramagnético en su totalidad proceda de nanopartículas superparamagnéticas de ϵ -Fe₂O₃. Eso sí, el tamaño de partícula obtenido por análisis de imágenes de TEM y XRD se corresponde con el rango superparamagnético de ϵ -Fe₂O₃ [8]. Por tanto, se puede afirmar que la pureza de estas muestras es cercana al 90% de ϵ -Fe₂O₃.

Tabla 3.1. Parámetros Mössbauer de las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ en polvo obtenidos a partir del ajuste lorentziano del espectro tomado a temperatura ambiente (Figura 3.6a). δ es el corrimiento isomérico; Δ es la interacción cuadrupolar eléctrica; y H es la interacción magnética hiperfina o efecto Zeeman nuclear. (SPM, superparamagnética)

Contribución	δ (mms ⁻¹)	Δ ó 2ϵ (mms ⁻¹)	H (T)	Área (%)	Asignación
Doblete	0.34	0.96	--	20	SPM
Sextete 1	0.36	-0.24	50.1	8	α -Fe ₂ O ₃
Sextete 2	0.36	-0.24	43.7	36	ϵ -Fe ₂ O ₃
Sextete 3	0.36	-0.08	38.2	18	
Sextete 4	0.22	-0.16	25.9	18	

3.2.2.4. CRM

En este conjunto de muestras también se realizan experimentos de CRM a temperatura ambiente y a 80 K donde se observan zonas ricas en ϵ - y α -Fe₂O₃ distribuidas de manera no homogénea. La señal Raman adquirida en cada punto corresponde a aglomerados de nanopartículas debido a que el diámetro del haz láser (~700 nm) es mucho mayor que el tamaño de partícula sintetizada. De hecho, existen estudios donde la posición de la banda Raman se desplaza dependiendo del tamaño de partícula ya que éste uno de los efectos típicos que se pueden investigar con esta técnica

[14]. En este estudio se toman diversos espectros Raman en distintas zonas seleccionadas mostrados en la Figura 3.7b. Estos espectros Raman están tomados a 80 K para obtener una mayor intensidad de las bandas y minimizar la contribución térmica de la red en la medida mejorando la relación señal/ruido [14,15]. Uno está relacionado con la fase α -Fe₂O₃, la más común y estable de los óxidos de hierro III, cuyo espectro es ampliamente conocido [16]. Pero, para el caso de ϵ -Fe₂O₃, no existen resultados Raman relacionados con partículas de tamaño nanométrico. Por tanto, atendiendo a los resultados proporcionados por XRD y espectroscopía Mössbauer, se puede sin ambigüedad asignar el otro espectro Raman obtenido a la fase ϵ -Fe₂O₃. Esta adquisición supondría el primer espectro Raman atribuido a ϵ -Fe₂O₃ con estas características.

El análisis de los espectros Raman adquiridos en diversos puntos de la muestra dictaminan que las posiciones de los modos vibracionales poseen prácticamente el mismo valor para ambas especies polimórficas. Por tanto, no es posible obtener una relación entre tamaños de partícula entre diferentes zonas de la muestra para cada una de ellas.

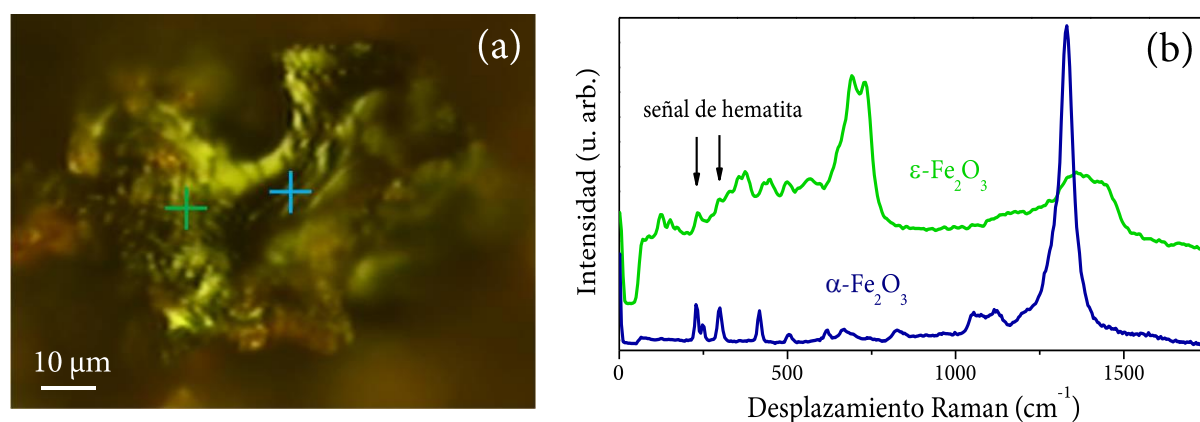


Figura 3.7. (a) Micrografía óptica y (b) espectros Raman de aglomerados de nanopartículas de zonas ricas en ϵ - y en α -Fe₂O₃ recogidos a 80 K. Los colores azul y verde corresponden a las zonas donde se adquieren los espectros Raman indicadas con cruces del mismo color en la Figura (a).

Los modos vibracionales de ϵ -Fe₂O₃ se distinguen claramente salvo por dos bandas centradas en 220 cm⁻¹ y 290 cm⁻¹, que se podrían asignar a la fase α -Fe₂O₃. No es posible obtener un espectro Raman aislado de fase ϵ -Fe₂O₃ en forma de polvo, aunque las dos bandas que se observan de α -Fe₂O₃ tienen una contribución espectral muy baja. Si se compara este espectro con el correspondiente al adquirido para micropartículas de ϵ -

Fe_2O_3 puras [17], se observa que los modos vibracionales de las nanopartículas son más anchos y están desplazados hacia frecuencias Raman menores (Figura 3.8). Este comportamiento es consistente con el efecto que posee la variación del tamaño de partícula en el espectro Raman [18].

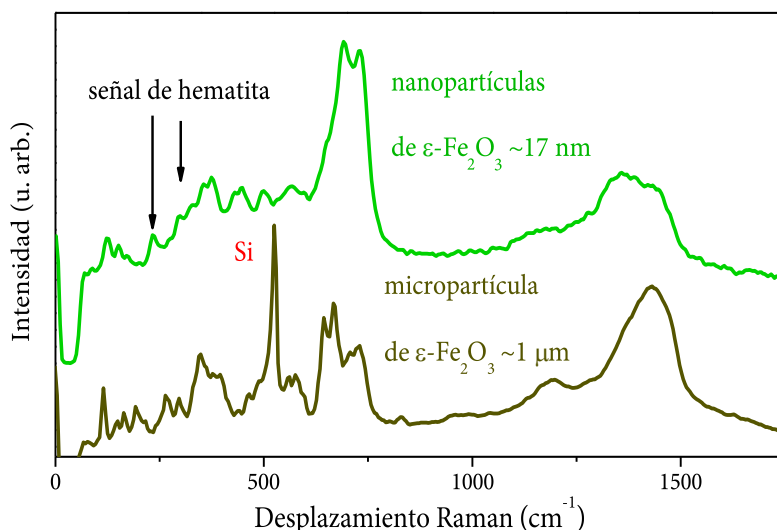


Figura 3.8. Espectros Raman recogidos a 80 K de un aglomerado de nanopartículas con un tamaño promedio de $\sim 17 \text{ nm}$ (color verde) y otro correspondiente a una micropartícula aislada de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color amarillo) sintetizada siguiendo la receta detallada en el capítulo IV [17].

3.2.2.5. XAS

Para terminar con la caracterización estructural se pretende examinar el orden cristalino que presentan las primeras capas atómicas que rodean a los átomos de hierro distribuidos en la estructura cristalina del polimorfo $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este tipo de información se obtiene mediante experimentos de XAS. Éstos se realizan en la rama A de la línea BM25 (SpLine) en el sincrotrón ESRF, situado en Grenoble, Francia. Su novedad radica en que bajo el conocimiento que se dispone, no hay bibliografía asociada a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Debido a esto, en la Figura 3.9 se presenta el espectro XANES para esta muestra con una gran pureza de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ junto con el de las muestras de referencia por comparación ($\alpha\text{-}$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La forma del espectro XANES de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es muy distinta contrastando con los otros dos polimorfos (Figura 3.9a). El espectro relacionado con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta un doble-pico característico de esta fase seguido de un máximo relativamente ancho [19]. En cambio, la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posee un máximo mucho más estrecho y puntiagudo seguido de dos resonancias (Figura 3.9a). Para el caso del

espectro XANES de ϵ -Fe₂O₃, parece tener rasgos de los otros dos polimorfos ya que presenta ligeramente una estructura de doble-pico de la hematita (más estrecho) y las dos resonancias posteriores que recuerdan más a la maguemita (Figura 3.9a).

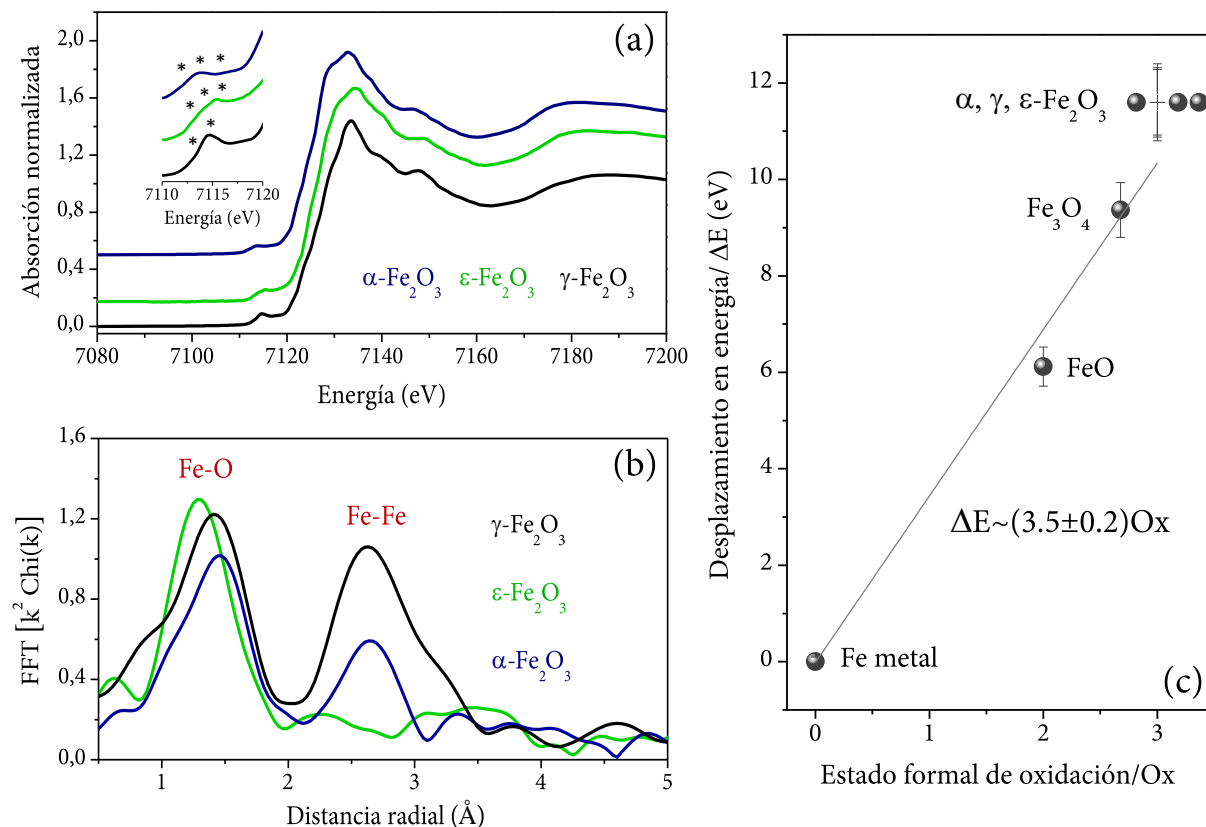


Figura 3.9. Comparación de los espectros XANES (a) y FFT evaluada en k^2 (b), para referencias comerciales de α , γ -Fe₂O₃ y una muestra rica en ϵ -Fe₂O₃. (c) Representación de la ley de Kunz para los principales óxidos de hierro y una muestra rica en fase ϵ -Fe₂O₃. La inserción de la Figura (a) es una magnificación de la zona del pre-pico representados en forma de cascada para enfatizar las posibles contribuciones electrónicas (*).

La forma y magnitud de las bandas que aparecen en la zona XANES están íntimamente relacionadas con la estructura electrónica del material. Pero no solamente se pueden diferenciar polimorfos a partir del borde principal de absorción. La forma de los pre-picos también aportan información acerca de la densidad electrónica de cada componente catiónica [20]. Estas contribuciones pueden sufrir variaciones y/o modificaciones si existen distorsiones en las posiciones cristalinas con coordinación octaédrica, ya que los pre-picos están relacionados con la simetría de las mismas [20]. En los casos de la hematita y la maguemita se pueden distinguir tres y dos componentes respectivamente, debido a la resolución dada por las condiciones del experimento. Sin

embargo, para el caso de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ parece que son más claras estas tres componentes. Su origen de estas componentes podrían ser transiciones debidas al desdoblamiento del campo cristalino o a estados no ocupados en la hibridación de los orbitales del Fe-Fe [21,22].

La Figura 3.9b muestra la distancia radial de las capas correspondientes a los primeros y segundos vecinos de los cationes de hierro (átomos absorbentes). Esto se calcula aplicando una FFT en la zona EXAFS del espectro de absorción en cada caso. En relación con la hematita y la maguemitita, se observan diferentes capas que están relacionadas con las distancias Fe-O (primeros vecinos) y con las distancias Fe-Fe (segundos vecinos). Dada la resolución e intensidad de las capas mostradas se puede decir que estos polimorfos poseen un orden a corto alcance que se extiende hasta los segundos vecinos. A partir de éstos, no es posible discernir claramente otras capas debido a que la señal de los fotones dispersados en estos rangos es relativamente baja en este tipo de muestras. En el caso de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ solamente queda resuelta la capa relacionada con las distancias Fe-O, perdiendo prácticamente el orden cristalino a distancias mayores (Figura 3.9b). Esto indica que hay un alto grado de desorden cristalino inducido por la matriz de sílice o por el tamaño de las partículas de unos pocos nanómetros.

Un modo de conocer el estado formal de oxidación es aplicando la ley de Kunzl. Esta ley empírica predice desplazamientos químicos (desviaciones del borde de absorción), que aumentan progresivamente con la valencia del catión [23,24]. Por tanto, se puede comprobar el estado de oxidación de la muestra rica en fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comparándolo con el resto de referencias tomadas de óxidos de hierro III (Figura 3.9c). Se representa el desplazamiento en energía frente al estado de oxidación del hierro (Figura 3.9c) y como se puede observar, los bordes de absorción se localizan exactamente a la misma energía para fase α -, γ - y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ indicando que tienen efectivamente la misma valencia +3. Por último, se traza la línea que une estos desplazamientos en energía con los correspondientes a muestras comerciales de magnetita (Fe_3O_4), wustita (FeO) y hierro metálico (Fe). La recta que forman tiene la expresión lineal de la forma $Y=aX$, con Y siendo el desplazamiento químico, X el estado de oxidación y una pendiente a de (3.5 ± 0.2) . Esta ecuación lineal se correspondería con la ley de Kunzl aplicada a los óxidos de hierro (Figura 3.9c).

3.2.3. Caracterización magnética de las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃

3.2.3.1. SQUID

Los óxidos de hierro poseen diferentes propiedades magnéticas en función de la temperatura. Este comportamiento característico para cada polimorfo hace que se puedan distinguir entre polimorfos. La Figura 3.10 muestra las curvas ZFC-FC (del inglés *zero field cooling-field cooling*) correspondientes a la muestra tratada a 960 °C. Mientras las curvas ZFC son más sensibles a la remanencia, las curvas FC lo son a la saturación del material pudiendo observar transiciones magnéticas en ambos experimentos. En la Figura 3.10a se identifican dos transiciones magnéticas: una localizada en el rango ~ 50 - 125 K y otra alrededor de ~ 135 K. Si se calcula la derivada sobre estas curvas, se pueden observar ligeros cambios de pendiente que también podrían estar asociados a transiciones magnéticas. Es el caso del pequeño abombamiento observado en la derivada de la ZFC en torno a ~ 268 K (Figura 3.10b). Esta transición detectada está asociada a la transición de Morin de la hematita en forma masiva [25–27]. Por lo tanto, esta transición se podría atribuir a las nanopartículas de mayor tamaño. Sin embargo, los tamaños de nanopartículas sintetizados en este trabajo son menores de ~ 35 nm, si se tienen en cuenta los resultados obtenidos por TEM y XRD. Entonces, debe haber otro fenómeno que no se esté contemplando hasta ahora. Si se asume que no hay partículas más grandes de ~ 35 nm, podría ser un efecto de aglomeración de nanopartículas que se comportaran como una de mayor tamaño cuando se encuentran en contacto con un material que sí posee ferromagnetismo a esa temperatura [28,29]. Esta suposición se basa en que cuando los espines comienzan a estar desbloqueados mediante fluctuaciones térmicas por encima de la temperatura de bloqueo, se orientan con el momento magnético neto de una partícula contigua que sí posee orden magnético a esa temperatura, en este caso una nanopartícula de ϵ -Fe₂O₃. Este fenómeno se repetiría de manera global en la muestra dando lugar a una pequeña red ferromagnética que tiene como origen hematita superparamagnética, pero es inducida por la fase ϵ -Fe₂O₃. De todas formas, este efecto resultaría ser un efecto no dominante en el comportamiento magnético global de la muestra ya que solamente se aprecia este efecto en la derivada de la curva ZFC (Figura 3.10a). Esta idea es consistente con las medidas Raman, ya que se encuentran zonas de la muestra ricas en hematita y

en fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pero no distribuidas homogéneamente. Además, también daría sentido al 8% de hematita obtenido mediante el análisis del espectro Mössbauer adquirido a temperatura ambiente (Tabla 3.1), atribuyendo un gran porcentaje del doblete superparamagnético a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 3.6). Por tanto, mediante la interacción de nanopartículas más pequeñas que conforman un aglomerado de nanopartículas donde se encuentran ambos polimorfos, la hematita se comporta como una partícula masiva dando lugar a una transición de Morin en torno a $\sim 260\text{ K}$ [27].

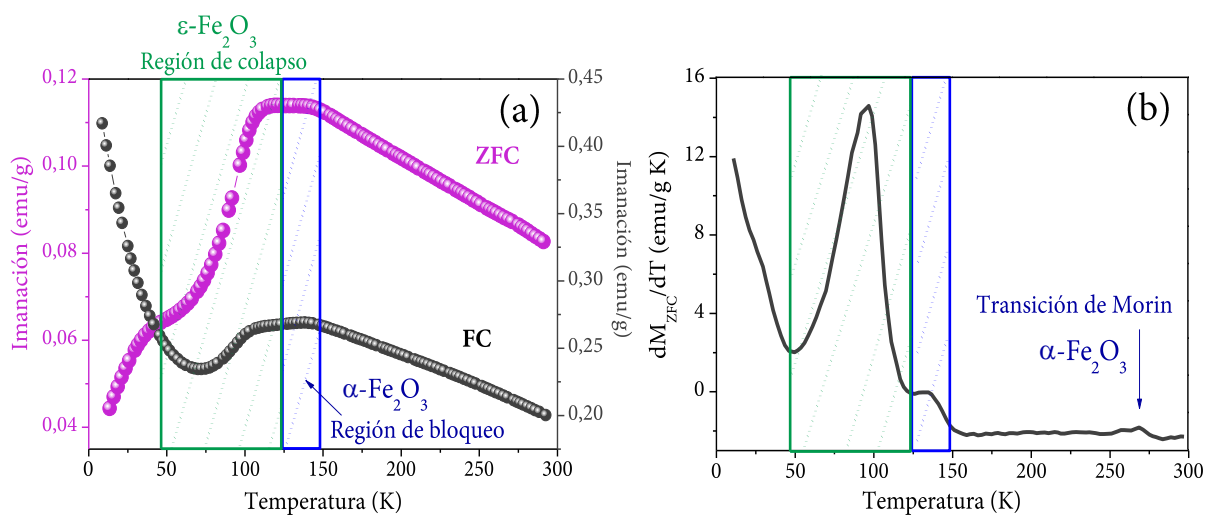


Figura 3.10. (a) curvas ZFC-FC y (b) derivada de la curva ZFC mostrando la evolución térmica de la imanación en una mezcla de nanopartículas de α - y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La zona sombreada de color rojo representa la región de colapso de la la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (donde se anula prácticamente el valor de la coercitividad), y la zona sombreada de color verde muestra la región de bloqueo por debajo de la cual las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dejan de comportarse como superparamagnéticas.

La hematita es considerada un material antiferromagnético pero, debido a su baja simetría estructural y a los espines no compensados en superficie, puede dar lugar a pequeñas desviaciones estructurales que hacen que se salga del alineamiento antiferromagnético produciendo ferromagnetismo [30]. Sin embargo, si la hematita posee un tamaño de partícula menor a $\sim 30\text{ nm}$ [27] posee un comportamiento superparamagnético. En esta muestra, mediante la fórmula de Scherrer, el tamaño del dominio cristalino calculado es de $\sim 17\text{ nm}$. Por tanto, se trata probablemente de nanopartículas de hematita superparamagnéticas. Si se pretende calcular cuál es su temperatura de bloqueo se escoge el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina de la hematita $K \sim 10^3\text{ J m}^{-3}$ [31], para un tamaño de partícula de ~ 17

nm, y el valor de la temperatura de bloqueo que se obtiene es de $\sim 135\text{ K}$ [31,32]. Este valor coincide con la transición observada a $\sim 135\text{ K}$ (Figura 3.10b). Como consecuencia, se puede asignar esta transición de estado ferromagnético a estado superparamagnético propio de nanopartículas de hematita con estos tamaños nanométricos [28].

Por otro lado, la transición magnética localizada entre ~ 50 y $\sim 125\text{ K}$ posee otro origen físico. Esta transición está asociada a la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que transita desde un estado magnético inconmensurado a un estado ferrimagnético colineal [33]. Un estado magnético inconmensurado presenta un ordenamiento de los espines periódico a largo alcance como si se tratase de una modulación magnética con una determinada forma. Presentan difracciones de Bragg pero muy espaciadas y se necesitan cuatro índices para caracterizar su estructura magnética. Los tipos más comunes suelen presentar una modulación sinusoidal, cuadrada o rectangular. En el caso de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ésta presenta forma cuadrada [33,34]. En este trabajo, esta transición es relativamente más ancha y está desplazada a temperaturas menores si es comparada con otros trabajos en los que se sintetizan tamaños de partícula mayores [35]. La transición en estas investigaciones se localiza alrededor de $\sim 100\text{ K}$ [33,34]. Aquí, también está situado el máximo de la transición en torno a $\sim 100\text{ K}$, pero ésta no es abrupta ya que la distribución del tamaño de las partículas es más ancha y/o el tamaño de partícula es menor.

Con el mismo sistema SQUID, también se realizan medidas de los ciclos de histéresis a bajas temperaturas, concretamente a $5, 80, 140, 230$ y 300 K (Figura 3.11a). Se observa que los ciclos no están saturados ante un campo aplicado de 50 kOe . Esta es otra característica de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En todos ellos salvo por el ciclo de 80 K , se pueden apreciar dos contribuciones magnéticas que hacen modificar el ciclo de histéresis. La combinación de las propiedades estructurales y magnéticas de las dos fases detectadas hace variar las propiedades magnéticas de manera global en la muestra. Los ciclos están tomados en los valores térmicos extremos en los que opera este equipo SQUID (5 y 300 K), y en temperaturas intermedias entre las distintas transiciones para analizar su evolución magnética en función de la temperatura. El primer punto a tener en cuenta es que la hematita presente en la muestra es superparamagnética y no presenta coercitividad para temperaturas mayores de $\sim 135\text{ K}$. Por tanto, la coercitividad mostrada en la muestra debería de provenir de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ íntegramente a partir de

esa temperatura. Eso se observa fácilmente tomando los máximos de la derivada de los ciclos de histéresis. Los valores donde se encuentren estos máximos corresponden a los campos coercitivos de las distintas poblaciones magnéticas presentes en la muestra ($H_{máx_1}$ y $H_{máx_2}$). A modo de ejemplo, en el recuadro de la Figura 3.11a se presenta la derivada del ciclo de histéresis tomado a temperatura ambiente. Aquí se observa un máximo muy intenso situado en ~ 0 kOe y otros dos abombamientos mucho más suaves centrados alrededor de ~ 15 kOe.

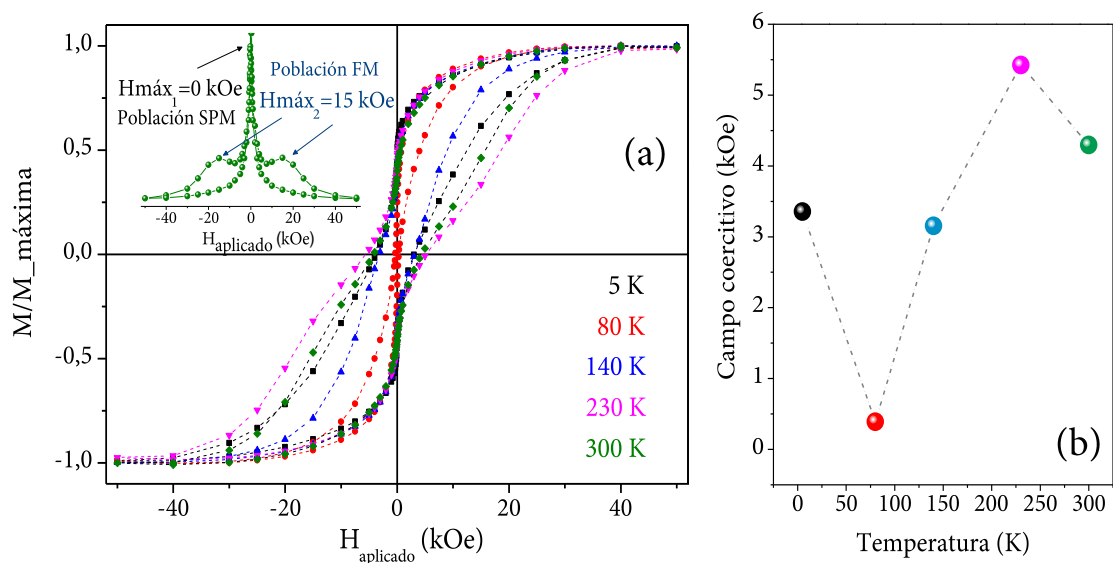


Figura 3.11. (a) Ciclos de histéresis magnéticos normalizados a la unidad tomados a diferentes temperaturas bajo un campo magnético máximo aplicado ($H_{aplicado}$) de 50 kOe. El recuadro de la Figura (a) ilustra la derivada de la relación de imanación $M/M_{máxima}$ para el caso de temperatura ambiente; y (b) Campo coercitivo calculado a partir de los ciclos de histéresis magnéticos de la Figura (a) en función de la temperatura. El color del campo coercitivo corresponde al color del ciclo de histéresis de la Figura (a).

El máximo localizado en ~ 0 kOe puede a su vez tener varias contribuciones. La correspondiente al superparamagnetismo de la fase α -Fe₂O₃ y a la posibilidad de que haya una contribución superparamagnética de la fase ϵ -Fe₂O₃. Épsilon-Fe₂O₃ puede llegar hasta 20 kOe de campo coercitivo en tamaño nanométrico en el rango de monodominio. Pero este valor no se obtiene desde su formación, sino que depende del tamaño de partícula [8]. El material comienza a tener coercitividad a partir de los ~ 6 nm y no es hasta los ~ 25 nm cuando se adquieren los 20 kOe [2]. Por tanto, es muy probable que haya una pequeña contribución de ϵ -Fe₂O₃ superparamagnética. Con respecto a los otros abombamientos que tienen como máximo alrededor de ~ 15 kOe claramente está

asociado a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de mayor tamaño. Como se puede observar, la distribución del tamaño de partículas sintetizadas en esta serie de muestras condiciona enormemente la coercitividad. En cambio, otro fenómeno físico tiene lugar para el ciclo medido a 80 K donde no prácticamente no existe coercitividad. Esto es una consecuencia del reordenamiento de los espines cuando el material transita a un orden magnético inconmensurado al caer drásticamente el fuerte acoplo espín-órbita inducido por su estructura tan distorsionada [36].

3.2.3.2. VSM

El equipo de medida SQUID no permite medir a temperaturas mayores que la ambiente. Por tanto, aunque posea menor sensibilidad que el SQUID, se examina el comportamiento magnético a altas temperaturas con un magnetómetro VSM. A este sistema se acopla un horno donde se introduce la muestra y a su vez, todo el sistema se coloca en vacío (bajo vacío) para evitar calentar las piezas polares del VSM y sus alrededores. En la Figura 3.12a se representa la evolución magnética desde 300 hasta 1000 K. En este rango se detectan dos transiciones magnéticas: una de ellas abrupta relacionada con la transición de Curie de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alrededor de ~ 500 K [37], y otra asociada con la transición de Néel de hematita centrada aproximadamente en ~ 800 K (Figura 3.12a).

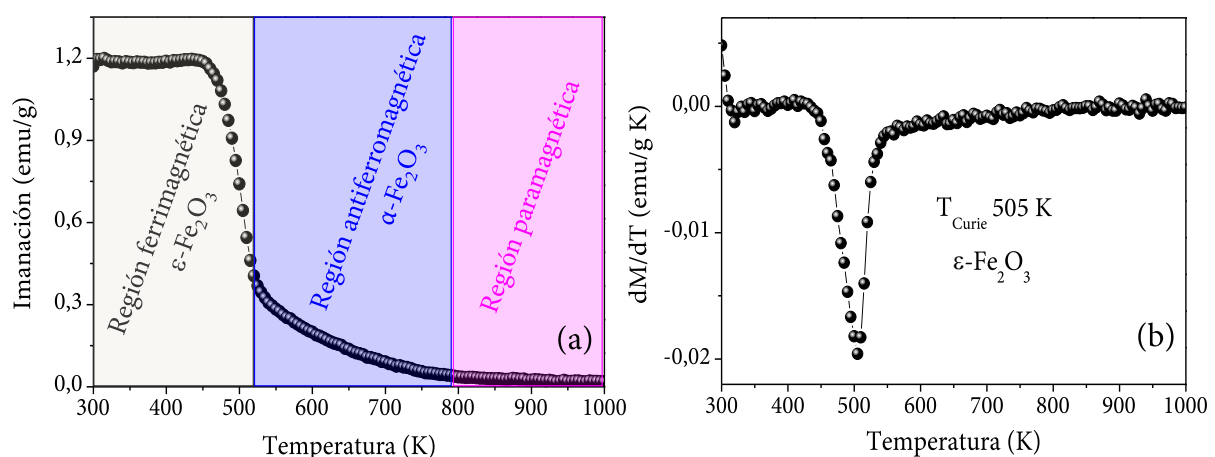


Figura 3.12. (a) Evolución magnética en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 1000 K; y (b) Derivada de la curva de la imanación en función de la temperatura.

La primera transición está localizada entre 450-520 K (Figura 3.12b) y es relativamente ancha debido a la gran distribución de partículas con diferentes tamaños

(4-35 nm). Esta variación de la temperatura de Curie con el tamaño de partícula es conocida para otros óxidos de hierro [26]. Los efectos de esta transición pueden observarse en los ciclos de histéresis obtenidos a diferentes temperaturas (Figura 3.13). Con este sistema de medida y debido a que las piezas polares están separadas a una distancia mayor debido a las dimensiones físicas del horno, no se puede aplicar un campo mayor de 8 kOe. Pero como lo que se pretende estudiar es el comportamiento magnético con la temperatura, no es un factor crucial para este análisis. Por esta razón, los ciclos de histéresis no poseen una imanación de saturación característica de la fase ϵ -Fe₂O₃ ya que en ninguna temperatura estudiada se consigue saturar la muestra.

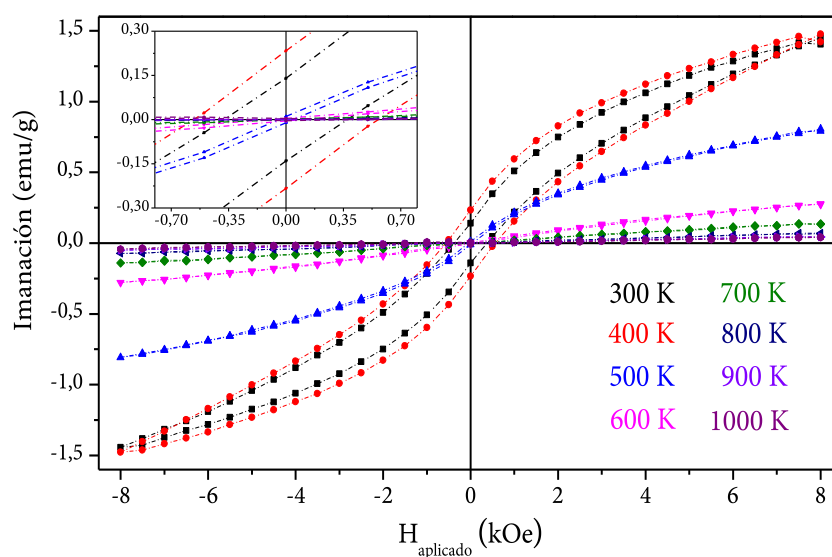


Figura 3.13. Ciclos de histéresis magnéticos adquiridos entre 300 y 1000 K a intervalos de 100 K para una muestra que tiene nanopartículas de α - y ϵ -Fe₂O₃. El recuadro de la parte superior muestra una magnificación de la zona central por claridad.

Los ciclos de histéresis medidos a 300 y 400 K presentan una cierta coercitividad y no están saturados. Si aumenta la temperatura por encima de 500 K (transición de Curie), no se observa coercitividad ya que se encuentra la muestra en el rango paramagnético para la fase ϵ -Fe₂O₃ y superparamagnético para la hematita (Figura 3.13). Este último comportamiento es el observado en los ciclos de histéresis a partir de 500 K hasta 800 K. Desde este punto, se observa un decaimiento de la imanación hiperbólico propio de un material paramagnético (Figura 3.13).

Para concluir con la discusión de los resultados se comparan las contribuciones superparamagnéticas observadas mediante espectroscopía Mössbauer y mediante los

obtenidos con magnetometría SQUID. En principio, esta contribución superparamagnética puede ser atribuida a cualquiera de los dos polimorfos detectados por las distintas técnicas más arriba discutidas. De los resultados Mössbauer se propone que prácticamente el porcentaje total del doblete paramagnético pueda pertenecer a la fase ϵ -Fe₂O₃. Sin embargo, no se puede asegurar que este porcentaje se corresponda con la fracción superparamagnética que se observa en las medidas de SQUID. Esto se debe a que el superparamagnética es dependiente de los tiempos de medida de la técnica y éstos son distintos. Por tanto, no se pueden comparar unos resultados con otros de manera cuantitativa. Los tiempos de medida τ de ambas técnicas son $\tau_m(\text{Mössbauer}) \sim 10^6$ s y $\tau_m(\text{SQUID}) \sim 10^3$ s. Existe una diferencia de tres órdenes de magnitud entre las dos. Esto se traduce en que se pueden observar momentos magnéticos no ordenados mediante espectroscopía Mössbauer y tener una respuesta ferromagnética por SQUID. Si se atiende a la ley de relajación superparamagnética de Néel [38] para calcular la temperatura de bloqueo de las nanopartículas de óxido de hierro III, este valor es dos órdenes de magnitud mayor para el caso del polimorfo ϵ -Fe₂O₃. Para este cálculo se toma en cuenta los valores de constante de anisotropía de $K \sim 10^5$ J m⁻³ para la fase ϵ -Fe₂O₃, [34] y $K \sim 10^3$ J m⁻³ para la hematita [31], asumiendo los mismos tamaños de partícula y los mismos tiempos de relajación característicos para ambas fases. Como consecuencia de esto, se podría asignar la contribución superparamagnética observada en la Figura 3.6 a nanopartículas de hematita. Pero este resultado es contradictorio con otros trabajos donde sí se observa ϵ -Fe₂O₃ superparamagnética para tamaños de partícula cercanos a 5 nm [39,40] (valor presentado en este trabajo), aunque no desvelan que haya una transición de bloqueo. Como conclusión, existen varias incógnitas relacionadas con el origen del superparamagnetismo de ϵ -Fe₂O₃ y de cómo éste es observado por diferentes técnicas de caracterización.

3.3. Resumen y principales conclusiones

Se diseña una novedosa receta sol-gel llevada a cabo en un medio alcalino para formar nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ después de un tratamiento térmico de densificación a altas temperaturas. Esta receta tiene un coste económico muy bajo y es relativamente sencilla de llevar a cabo. Los procesos de formación del gel se producen a temperatura ambiente y en un solo recipiente. Se obtienen gramos de material. Una vez formado el

xerogel se practican tratamientos de densificación a 960, 990 y 1020 °C. La ventana térmica en la que aparece la fase ϵ -Fe₂O₃ es relativamente estrecha (960-990 °C). En los dos primeros casos se obtienen muestras con una pureza cercana al ~90% de la fase ϵ -Fe₂O₃ atendiendo a los resultados de XRD y Mössbauer. En cambio, hematita es el único polimorfo existente en la muestra tratada a 1020 °C. Por esta razón y dado que la muestra tratada a 960 °C presenta una pureza cercana al ~90%, se realiza un estudio exhaustivo concerniente a las propiedades estructurales y magnéticas de la fase ϵ -Fe₂O₃ de esta muestra solamente. Las técnicas que se emplean para la caracterización estructural son XRD, TEM, espectroscopía Mössbauer, CRM y XAS. De los resultados de TEM y XRD se desprende que la distribución del tamaño de las partículas (4-35 nm) sigue una distribución normal con un tamaño de partícula promedio de unos ~17 nm.

Mediante un ajuste lorentziano realizado en el espectro Mössbauer se calcula la pureza de la muestra (cercana al ~90%) de fase ϵ -Fe₂O₃. En relación a los resultados obtenidos mediante CRM y XAS, éstos suponen la primera caracterización estructural realizada en la fase ϵ -Fe₂O₃ por estas técnicas hasta el momento, presentando sus primeros espectros y analizando sus propiedades. Destacan los resultados EXAFS en los que se determina que las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ poseen un orden de alcance muy corto alcanzando solamente los primeros vecinos. Esto puede ser debido al reducido tamaño de las nanopartículas y a su interacción con la matriz amorfa de sílice.

Con respecto a la caracterización magnética, se investiga la evolución magnética de las nanopartículas de óxido de hierro en función de la temperatura en el rango entre 5 y 1000 K. Se estudian las propiedades magnéticas de α - y ϵ -Fe₂O₃ en este rango para los tamaños de partícula sintetizados en este trabajo. A bajas temperaturas se observan tres transiciones magnéticas: entre ~50 y ~125 K asociada a ϵ -Fe₂O₃ cuando transita de un estado magnético incommensurado con modulación cuadrada a un estado ferrimagnético colineal; otra a ~135 K que corresponde a la temperatura de bloqueo de nanopartículas de α -Fe₂O₃ de un tamaño aproximado de ~17 nm; y la última relacionada con la transición de Morin localizada en ~268 K que se debe a aglomeraciones de nanopartículas de hematita que, inducidas por el momento ferrimagnético de las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ del entorno próximo, se comportan magnéticamente como una de mayor tamaño. A altas temperaturas se observa una transición magnética atribuida a la transición de Curie de ϵ -Fe₂O₃ alrededor de ~500 K. A partir de este valor,

se detecta una contribución superparamagnética relacionada con nanopartículas de α - Fe_2O_3 que desaparece a temperaturas superiores a $\sim 900\text{ K}$.

3.4. Referencias del capítulo III

- [1] Zboril R., Mashlan M. and Petridis D., Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications, *Chemistry of Materials* **14**, 969–982 (2002)
- [2] MacHala L., Tucek J and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [3] Taboada E., Gich M. and Roig A., Nanospheres of silica with an epsilon- Fe_2O_3 single crystal nucleus, *ACS Nano* **3**, 3377–3382 (2009)
- [4] Gich M., Frontera C., Roig A., Molins E. Fontcuberta J., Bellido N., Simon Ch. and Fleta C., Magnetoelectric coupling in epsilon- Fe_2O_3 nanoparticles, *Nanotechnology* **17**, 687–691 (2006)
- [5] Ohkoshi S. and Tokoro H., Hard magnetic ferrite: ϵ - Fe_2O_3 , *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **86**, 897–907 (2013)
- [6] Lopez-Sanchez J., Munoz-Noval A., Serrano A., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Perez L., Carmona N. and Rodriguez de la Fuente O., Growth, structure and magnetism of ϵ - Fe_2O_3 in nanoparticle form, *RSC Advances* **6**, 46380 (2016)
- [7] Ohkoshi S-I., Sakurai S., Jin J. and Hashimoto K., The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ϵ - Fe_2O_3 nanocrystals that exhibit a huge coercive field, *Journal of Applied Physics* **97**, 8–11 (2005)
- [8] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 1–11 (2015)
- [9] Tronc E., Chaneac C. and Jolivet J.P., Structural and magnetic characterization of ϵ - Fe_2O_3 . *Journal of Solid State Chemistry* **139**, 93–104 (1998)
- [10] Kelm K. and Mader W., Synthesis and structural analysis of ϵ - Fe_2O_3 , *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **631**, 2383–2389 (2005)
- [11] Wolska E. and Schwertmann U., Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite, *Zeitschrift Für Kristallographie* **189**, 223–237 (1989)
- [12] Drbohlavova J., Hrdy R., Adam V., Kizek R., Schneeweiss O. and Hubalek J., Preparation and properties of various magnetic nanoparticles, *Sensors* **9**, 2352–2362 (2009)
- [13] Popovici M., Gich M., Niznansky D., Roig A., Savii C., Casas L., Molins E., Zaveta K., Enache C., Sort J., de Brion S., Chouteau G. and Nogues J., Optimized synthesis of the elusive ϵ - Fe_2O_3 phase via sol-gel chemistry, *Chemistry of Materials* **16**, 5542–5548 (2004)

- [14] Bertheville B., Bill H. and Hagemann H., Experimental Raman scattering investigation of phonon anharmonicity effects in Li_2S , *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 2155–2169 (1999)
- [15] Hajiyeve P., Cong C., Qiu C. and Yu T., Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe_2 , *Scientific Reports* **3**, 2593 (2013)
- [16] Jubb A. M. and Allen H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2**, 2804–2812 (2010)
- [17] Lopez-Sanchez J., Serrano A., del Campo A., Abuin M., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ micro- and nanoparticles, *Chemistry of Materials* **28**, 511–518 (2016)
- [18] Springer award thesis: Serrano A., *Modified Au-Based Nanomaterials Studied by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy* (2015)
- [19] Cortes-Llanos B., Serrano A., Munoz-Noval A., Urones-Garrote E., del Campo A., Marco J. F., Ayuso-Sacido A. and Perez L., Thermal route for the synthesis of maghemite/hematite core/shell nanowires, *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 23158–23165 (2017)
- [20] Yamamoto T., Quality management and method validation in EDXRF analysis, *X-Ray Spectrometry* **36**, 27–34 (2007)
- [21] Canepa P., Schofield E., Chadwick A. V. and Alfredsson M., Comparison of a calculated and measured XANES spectrum of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* **13**, 12826–12834 (2011)
- [22] Glatzel P., Mirone A., Eeckhout S. G., Sikora M. and Giuli G., Orbital hybridization and spin polarization in the resonant $1s$ photoexcitations of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **77**, 1–7 (2008)
- [23] de Vries A. H., Hozoi L. and Broer R., Origin of the chemical shift in X-ray absorption near-edge spectroscopy at the Mn K-edge in manganese oxide compounds, *International Journal of Quantum Chemistry* **91**, 57–61 (2002)
- [24] Agarwal B. K. and Verma L. P. A rule for chemical shifts of X-ray absorption edges, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3**, 535–537 (1970)
- [25] Lee J. B., Kim H. J., Luznik J., Jelen A., Pajic D., Wencka M, JaglilT Z., Meden A. and Dolinsek J., Synthesis and magnetic properties of hematite particles in a “nanomedusa” morphology, *Journal of Nanomaterials* **2014**, 1–9 (2014)
- [26] Lu H. M. and Meng X.K., Morin temperature and Neel temperature of hematite nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 21291–21295 (2010)
- [27] Ozdemir O., Dunlop D. J. and Berquo T. S., Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **9**, Q10Z01 (2009)

- [28] Longo A., Wang X. L., Ruotolo A., Peluso A., Carotenuto G. and Lortz R. Effect of the polymeric matrix on the structural and magnetic properties of hematite/polymer composites, *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 1314 (2012)
- [29] del Bianco L., Fiorani D., Testa A. M., Bonetti E., Savini L. and Signoretti S., Magnetothermal behavior of a nanoscale Fe/Fe oxide granular system, *Physical Review B* **66**, 174418 (2002)
- [30] Theil Kuhn L., Lefmann K., Bahl C. R. H., Nyborg Ancona S., Lindgard P-A., Frandsen C., Madsen D. E. and Morup S., Neutron study of magnetic excitations in 8 nm α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Physical Review B* **74**, 184406 (2006)
- [31] Bodker F. and Morup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles, *Europhysics Letters (EPL)* **52**, 217–223 (2007)
- [32] Bodker F., Hansen M., Koch C., Lefmann K. and Morup S., Magnetic properties of hematite nanoparticles, *Physical Review B* **61**, 6826–6838 (2002)
- [33] Gich M., Frontera C., Roig A., Taboada E., Molins E., Rechenberg H. R., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., Ritter C., Hardy V., Sort J., Skumryev V. and Nogues J., High- and low-temperature crystal and magnetic structures of ϵ -Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties, *Chemistry of Materials* **3**, 3889–3897 (2006)
- [34] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martin y Marero D. and Nogues J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **98**, 1–5 (2005)
- [35] Sakurai S., Jin J., Hashimoto K. and Ohkoshi S-I., Reorientation phenomenon in a magnetic phase of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystal, *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 1946–1949 (2005)
- [36] Tucek J., Ohkoshi S-I. and Zboril R., Room-temperature ground magnetic state of ϵ -Fe₂O₃: In-field Mössbauer spectroscopy evidence for collinear ferrimagnet, *Applied Physics Letters* **99**, 2012–2015 (2011)
- [37] Tucek J., Zboril R., Namai A. and Ohkoshi S-I. ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling, *Chemistry of Materials* **22**, 6483–6505 (2010)
- [38] Neel L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Annales Geophysicae* **5**, 99–136 (1949)
- [39] Balaev D. A., Dubrovskiy A. A., Shaykhutdinov K. A., Bayukov O. A., Yakushkin S. S., Bukhtiyarova G. A. and Martyanov O. N., Surface effects and magnetic ordering in few-nanometer-sized ϵ -Fe₂O₃ particles, *Journal of Applied Physics* **114**, 1–6 (2013)
- [40] Balaev D. A., Poperechny I. S., Krasikov A. A., Shaikhutdinov K. A., Dubrovskiy A. A., Popkov S. I., Balaev A. D., Yakushkin S. S., Bukhtiyarova G. A., Martyanov O. N., and Raikher Y. L., Dynamic magnetization of ϵ -Fe₂O₃ in pulse field: Evidence of surface effect, *Journal of Applied Physics* **117**, 063908 (2015)

Capítulo IV

4. Micropartículas de ϵ -Fe₂O₃ inmersas en películas delgadas de sílice sobre Si(100)

4.1. Introducción al capítulo IV

En este capítulo se presenta una síntesis sol-gel realizada en un medio ácido con la que se obtienen micropartículas de ϵ -Fe₂O₃ inmersas en una matriz de sílice con una gran calidad cristalina. Esto supone un importante avance en lo que respecta al tamaño y a la estabilidad de esta fase ya que la gran mayoría de los trabajos publicados no se consiguen tamaños mayores de $\sim 100\text{ nm}$ [1,2]. Este orden de magnitud se consigue gracias a la receta sol-gel diseñada y a la estrategia llevada a cabo durante el proceso de densificación. Gracias a este tamaño y a la gran distancia relativa entre partículas se obtiene el primer espectro Raman puro de ϵ -Fe₂O₃. Aparte de esto, se realizan varios experimentos CRM *in-situ* sobre una micropartícula en función de la potencia del láser incidente y de la temperatura siendo posible correlacionar las propiedades estructurales y magnéticas.

Esta receta también tiene como objetivo ampliar las posibilidades de síntesis y dejar de preparar solamente polvo de ϵ -Fe₂O₃ mediante un proceso sol-gel. El hecho de

obtener las partículas sobre cualquier sustrato abre un camino enorme en las aplicaciones tecnológicas descritas en el capítulo de introducción. Por ejemplo, aunque no se traten de películas continuas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estas partículas se encuentran muy contiguas y magnéticamente interaccionan entre sí. Esto quiere decir que se pueden orientar en una determinada dirección y servir de acoplo magnético (anclado) con otra capa de un material con otro orden magnético. Otro ejemplo sería aplicar este material sobre cualquier superficie como inhibidor de radiación electromagnética por debajo de los 80 GHz, ya que su frecuencia de absorción ferromagnética está situada en este valor para una muestra con 20 kOe de campo coercitivo [3–5]. Estos son dos ejemplos en los que $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podría ser de gran utilidad y no necesariamente debe de ser una película continua sin sílice. Por tanto, gran parte de la tesis está centrada en muestras de partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formando parte de un recubrimiento de sílice.

4.2. Nano- y micropartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas por sol-gel en película delgada empleando CTAB

4.2.1. Preparación y síntesis de las muestras

El método sol-gel en medio ácido ofrece la posibilidad de fabricar muestras en forma de monolito o como recubrimiento sobre un determinado sustrato, centrándose este trabajo en esta última forma. Por su facilidad de manipulación y aplicación, esta receta en particular permite obtener recubrimientos homogéneos de sílice donde se encuentran inmersas partículas o se forman mesetas de sílice que emergen del recubrimiento con una extensión de decenas de micras donde están inmersas/incrustadas las partículas de óxido de hierro. En todas las muestras sintetizadas, se observa que las partículas que se localizan en las mesetas son de mayor tamaño que las encontradas en el resto del recubrimiento. Además, se pueden incrementar los tamaños de las mismas escogiendo una atmósfera deficiente en oxígeno durante el proceso de densificación, como se prueba en algunos trabajos [6]. Si se elige realizar el tratamiento al aire se obtienen partículas cuyos tamaños están confinados en la nanoescala. Si por el contrario se opta por una atmósfera reductora (o deficiente en oxígeno), se sintetizan nanopartículas de gran tamaño ($>200\text{ nm}$) y micropartículas de óxido de hierro.

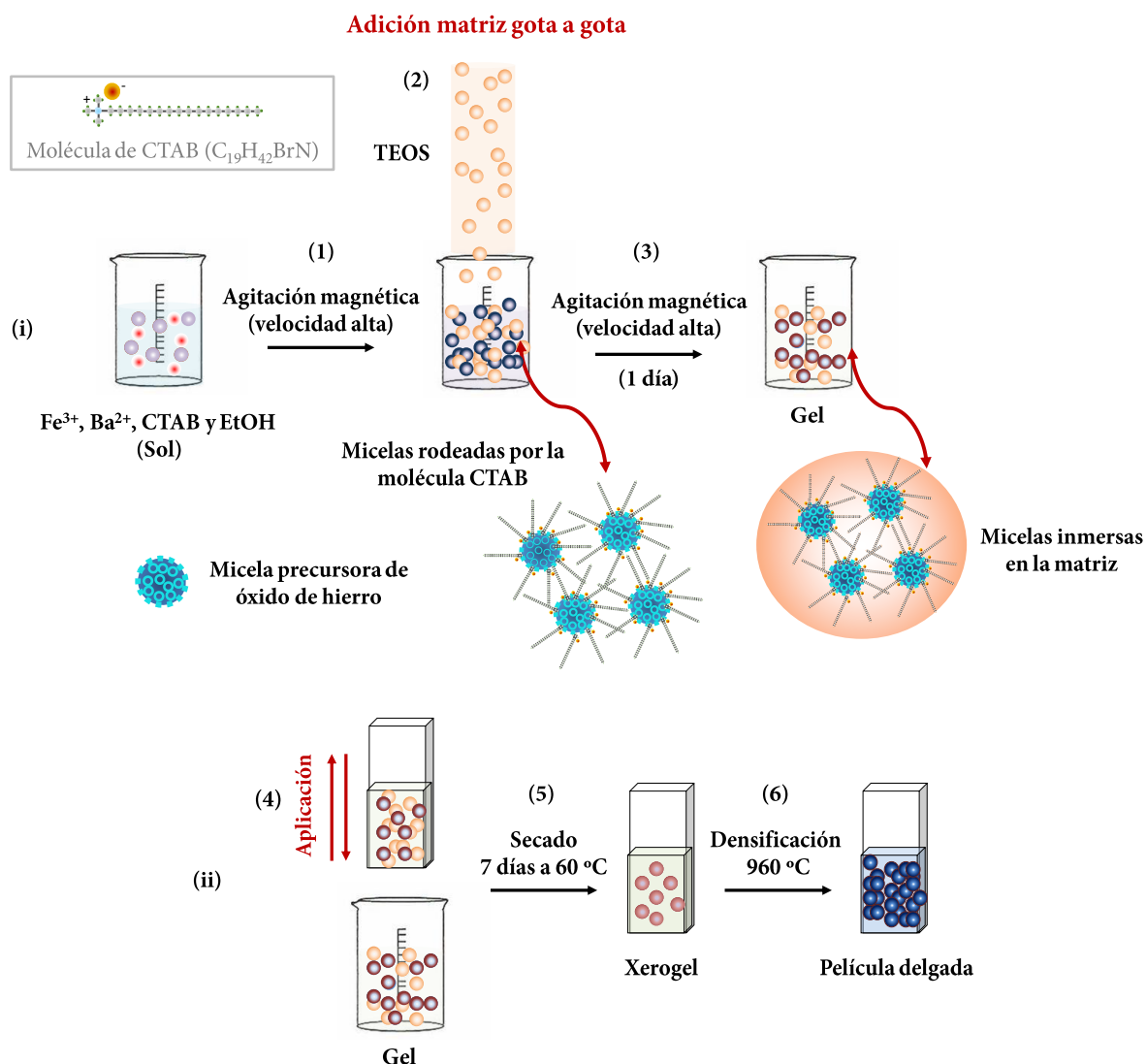


Figura 4.1. Ilustración de la síntesis de partículas de óxido de hierro III en medio ácido. En el primer paso (i), se encuentran las micelas precursoras de óxido de hierro en una disolución alcohólica (1) donde se añade el TEOS gota a gota con una agitación magnética vigorosa (2). Aquí comienzan a realizarse los procesos de hidrólisis y policondensación simultáneamente para formar la matriz de sílice. Después de un día de agitación (3), se procede al segundo paso (ii), donde tiene lugar la deposición de la disolución resultante sobre Si(100) (4). Más tarde, los recubrimientos se secan durante 7 días a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5) y después se tratan las muestras a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera deficiente en oxígeno o al aire (6).

El proceso de síntesis química comienza con la disolución compuesta por nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich* >98%), nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, *Sigma-Aldrich* >98%) y CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, *Sigma Aldrich* >99%) en etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, *Panreac*), con una relación molar de 1:0.002:0.1 respectivamente. Todo ello conforma un sol con un pH cercano a la unidad, óptimo

para que comiencen los procesos de hidrólisis y policondensación de las micelas precursoras del óxido de hierro y de la sílice (Figura 4.1i). Después, se procede a homogeneizar la disolución mediante una agitación magnética a gran velocidad y pasados unos minutos se añade el precursor de la matriz de sílice, el TEOS. Es necesario que se mantenga el orden de adición de estos reactivos químicos ya que es muy importante que si se emplea un surfactante, como es el caso del CTAB, debe actuar en el precursor de óxido de hierro y rodearlo para reducir la excesiva agregación entre micelas. No se obtendría el mismo resultado si se añade después del precursor de la matriz de sílice.

El TEOS es añadido gota a gota con una relación molar entre silicio y hierro de 1:1. Este proceso está asistido también por ácido nítrico, que actúa como catalizador de las reacciones químicas acelerándolas. La disolución se mantiene durante un día agitándose magnéticamente a una velocidad vigorosa y después se deposita mediante *dip-coating* sobre sustratos comerciales de Si(100) previamente cortados (Figura 4.1ii). Una vez recubiertos los sustratos tiene lugar el proceso de secado en una estufa a 60 °C durante 7 días. Después de este tiempo se realizan tratamientos a 960 °C con una meseta de 30 minutos donde se alcanza la formación de las películas y la obtención de partículas de óxido de hierro. La Figura 4.1 esquematiza los diferentes pasos y procesos químicos aquí descritos.

4.2.2. Caracterización estructural de las películas que contienen partículas de ϵ -Fe₂O₃ (CRM, SEM y AFM)

El objetivo de esta síntesis es obtener recubrimientos de sílice donde estén embebidas las partículas de ϵ -Fe₂O₃, conseguir que éstas tengan el mayor tamaño posible y estudiar su estabilidad con la temperatura. Es ampliamente conocido el potencial que la CRM puede ofrecer en cuanto al conocimiento de las propiedades estructurales del material a partir de la información que aportan los modos vibracionales [7]. Para poder dilucidar estas propiedades de manera óptima se realizan estudios *in-situ* en una misma partícula para evitar cualquier efecto derivado de la agregación de las mismas. Por tanto, es necesario crecer partículas de gran calidad cristalina que estén aisladas unas de otras y que posean un tamaño cercano al tamaño del haz láser (700 nm). Esto último se debe a que la zona donde incide el haz láser se

calienta localmente aunque se trabaje a potencias relativamente bajas. Si el tamaño de la partícula es mucho mayor que el diámetro del haz láser, existe un gradiente de temperatura dentro de la misma. Si se analiza el caso contrario, se obtiene una mayor señal de las zonas de sílice irradiadas. Por tanto, se buscan partículas de estudio con diámetros cercanos a 700 nm para obtener una mayor señal y que sean representativos los estudios para una misma partícula. Además, resulta interesante examinar partículas de estas dimensiones ya que este polimorfo, en principio, parece no ser estable en tamaños masivos [8].

Existe un trabajo donde se consigue crecer $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ epitaxial con tamaños cercanos a la micra sobre mullita mediante un tratamiento térmico a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera controlada de nitrógeno/oxígeno con las respectivas relaciones 99/1 y 98/2 [6]. Por tanto, se debe intentar crear una atmósfera con deficiencia de oxígeno para sintetizar tamaños mayores. El sistema de calentamiento del que se dispone no permite variar las concentraciones de los diferentes gases y se prueba con una atmósfera reductora introduciendo la muestra previamente en un recipiente de grafito y éste en el horno con una atmósfera no controlada al aire. Con fines comparativos se densifican también muestras al aire sin recipiente. Todos estos calentamientos se realizan a una temperatura de densificación final de $960\text{ }^\circ\text{C}$, tomando como referencia los resultados obtenidos del polvo de nanopartículas (capítulo III). De este modo se pueden comparar los resultados obtenidos llevando a cabo síntesis alcalinas y ácidas.

Las imágenes de microscopía óptica aportan de manera rápida el estado de agregación de las partículas dispersas a lo largo del sustrato. Como se puede apreciar en las muestras tratadas al aire y en el recipiente de grafito respectivamente (Figuras 4.2a-b), se aprecian lo que pueden ser partículas de óxido de hierro que emergen de la matriz de sílice porosa. Eso sí, el tamaño de las partículas que sobresalen del recubrimiento parecen ser ligeramente mayores en el caso del recipiente de grafito. Se escoge un área donde se encuentren las partículas más aisladas y se realizan microescanes Raman para analizar los compuestos presentes (Figuras 4.2c-d). Las imágenes de intensidad Raman en el plano XY desvelan la existencia de dos compuestos bien diferenciados. Para el cálculo de las mismas se integran diferentes zonas espectrales de los espectros Raman obtenidos. Los detalles acerca de la obtención de estas imágenes así como de los espectros Raman adquiridos se detallan más adelante.

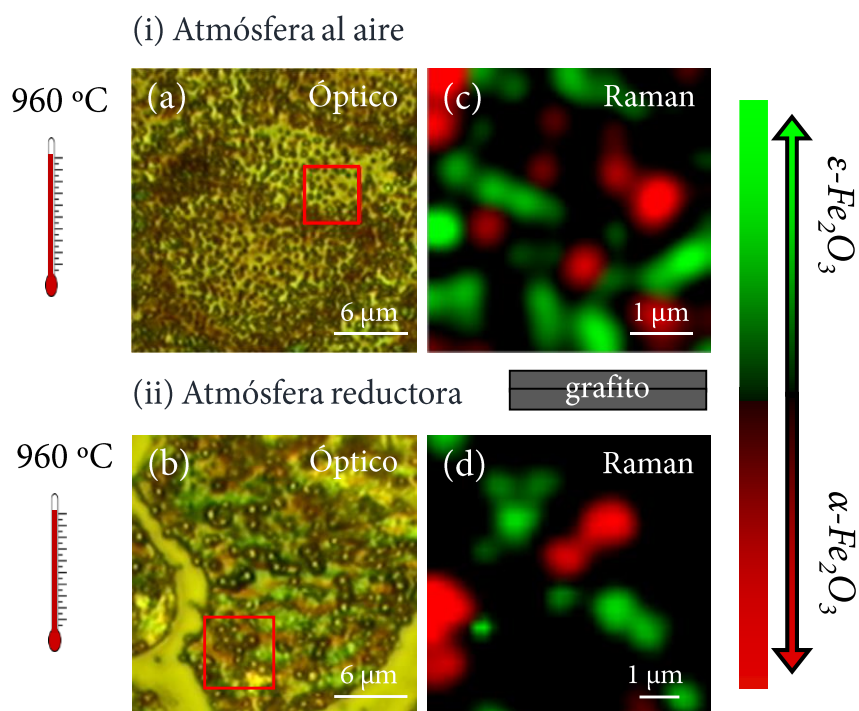


Figura 4.2. Micrografías ópticas de las muestras tratadas a 960 °C al aire (a) y en caja de grafito (b); Imágenes Raman en el plano XY obtenidas integrando la zona espectral $1204\text{-}1356\text{ cm}^{-1}$ (color rojo) y $1398\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$ (color verde) de las muestras sintetizadas a 960 °C al aire (c) y en caja de grafito (d).

Aunque los tamaños de partícula en ambos casos se encuentran en el mismo rango, en el caso del recipiente de grafito la distancia entre partículas es mayor comparándolo con las muestras tratadas al aire directamente. Por tanto, a partir de este punto se realiza un exhaustivo estudio Raman en la muestra del recipiente de grafito debido a que se alcanzan tamaños de partícula confinados en la microescala, acordes con el diámetro del haz láser y éstas están bastante separadas entre sí. Para saber con una gran resolución la morfología y la estructura de las partículas sobre la muestra se realizaron medidas de SEM (Figuras 4.3a-b). En las Figuras 4.3a-b se distinguen dos tipos de morfologías: mesetas que se extienden unas pocas decenas de micras compuestas de sílice amorfa y partículas facetadas que emergen de la superficie de estas mesetas rodeándolas. La altura aproximada de estas mesetas de sílice es de $\sim 1.4\text{ }\mu\text{m}$ como se puede observar en las imágenes de AFM presentadas en las Figuras 4.4a-b.

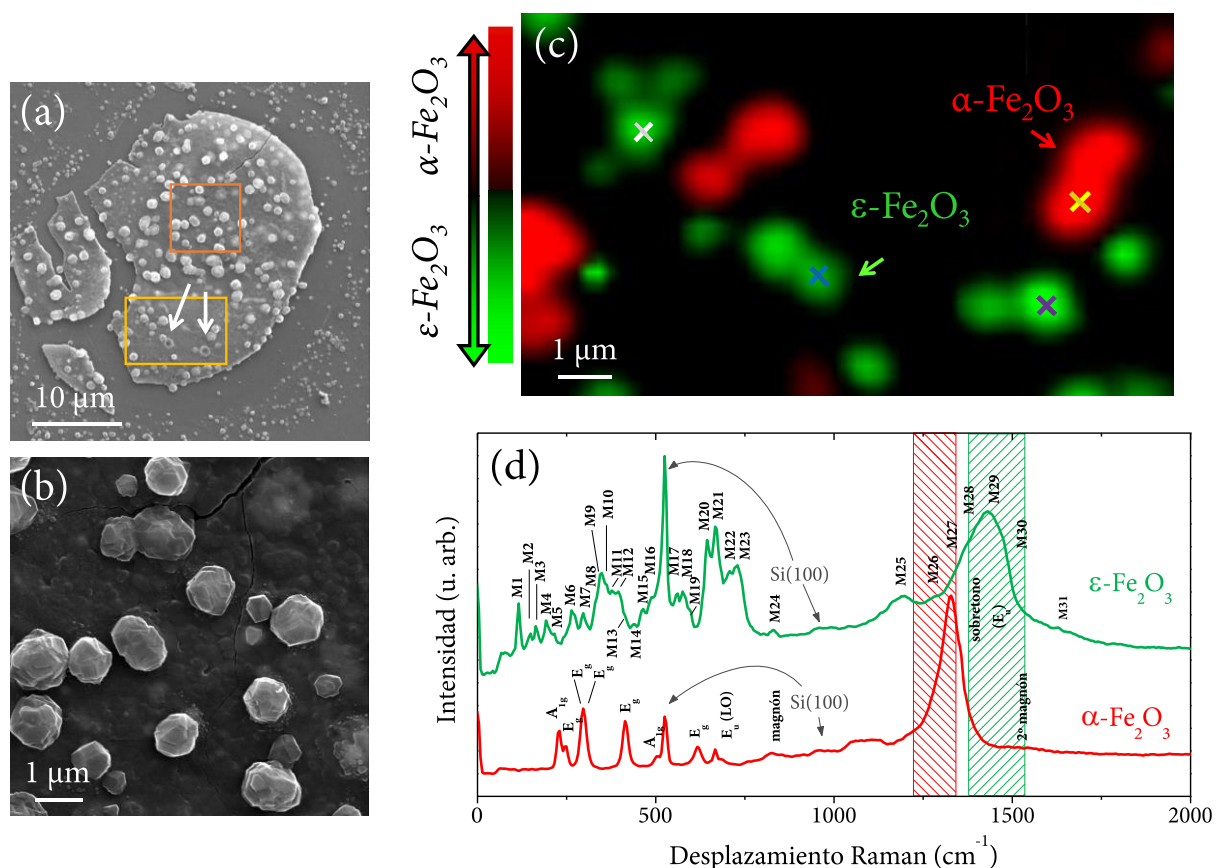


Figura 4.3. (a) y (b) Imágenes SEM de la muestra tratada a 960 °C en una caja de grafito. La Figura b muestra en detalle el recuadro marcado con color naranja en la Figura (a). Las flechas de color blanco señalan el daño producido por el haz láser en dos partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$; (c) Imagen de intensidad Raman obtenida en el el plano XY de la región rectangular de color amarillo de la Figura (a). Se recogen espectros Raman cada 100 nm con un tiempo de integración de 0.5 s. Para la obtención de la imagen se integra en el rango espectral desde 1204 hasta 1356 cm^{-1} para las partículas de hematita (color rojo) y desde 1398 cm^{-1} hasta 1566 cm^{-1} en el caso de partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color verde). Las cruces de color azul y morado designan las partículas donde se realiza el futuro experimento en función de la potencia del láser incidente. Las cruces blanca y morada indican las partículas donde se realizan el estudio de la polarización del láser y en función de la temperatura. La cruz amarilla ilustra la partícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ empleada para el estudio en temperatura. En el espectro Raman promedio obtenido de la imagen de intensidad Raman en el plano XY se pueden distinguir 31 modos vibracionales relacionados con la fase épsilon- Fe_2O_3 y 11 asociados con la hematita (Figuras (c-d)). Las áreas sombreadas en verde y rojo designan el área espectral integrada para cada polimorfo.

Las partículas que se observan en la Figuras 4.3b y 4.4c parecen que están bien cristalizadas sin signos de aglomeración. Del análisis de todas las imágenes obtenidas por SEM y AFM se sabe que el tamaño de las partículas está comprendido entre 200 y 2 μm aproximadamente siguiendo una distribución log-normal (Figura 4.4d). Como ya

se adelantaba en la introducción, los tamaños de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no suelen superar los $\sim 100\text{ nm}$ y generalmente se encuentran entre unos pocos nanómetros y decenas de nanómetros [1,2]. Por tanto, es un hecho a destacar que el tamaño de estas partículas supone uno de los más grandes reportados hasta la fecha [9].

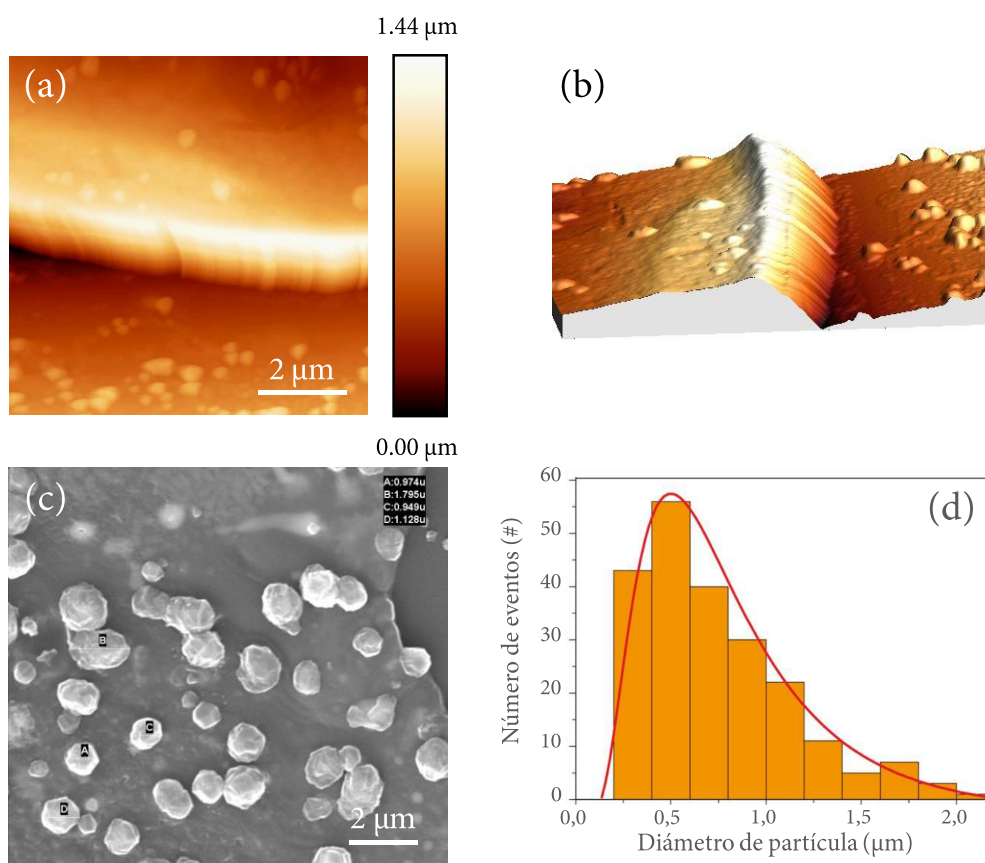


Figura 4.4. Imágenes de AFM de topografía (a) y en relieve (b) donde se muestran una parte (sección) de la meseta de sílice en la que se aprecian diferentes partículas que emergen de la superficie; (c) Imagen de SEM donde se aporta el diámetro de partícula en varios casos (A, B, C y D); (d) Distribución del diámetro de partícula, que se rige por una relación log-normal.

Para analizar la naturaleza de estas partículas se llevan a cabo varios microbarridos Raman en distintas zonas de la película. La imagen de intensidad Raman obtenida en el plano XY (Figura 4.3c), corresponde al área marcada en color amarillo en la Figura 4.3a. Se distinguen dos espectros Raman distintos (Figura 4.3d): uno de ellos corresponde claramente a la fase hematita [10] y el otro espectro no se corresponde con ningún óxido de hierro reportado hasta la fecha.

Se realizan medidas de XRD para ver cuáles eran los compuestos presentes en la muestra (Figura 4.5). Este patrón presentado es relativamente ruidoso debido a la baja

señal de las partículas embebidas en sílice y el menor número de cuentas dado a que se realiza la medida en incidencia rasante. Aunque la mayoría de las reflexiones son coincidentes entre distintos polimorfos, se observa la presencia de hematita como fase predominante y algunas características de la fase ϵ -Fe₂O₃ pero de manera minoritaria. Además, si se comparan los espectros Raman adquiridos en el capítulo tercero (Figura 3.8), ambos espectros son muy parecidos y se determina que se trata de la fase ϵ -Fe₂O₃.

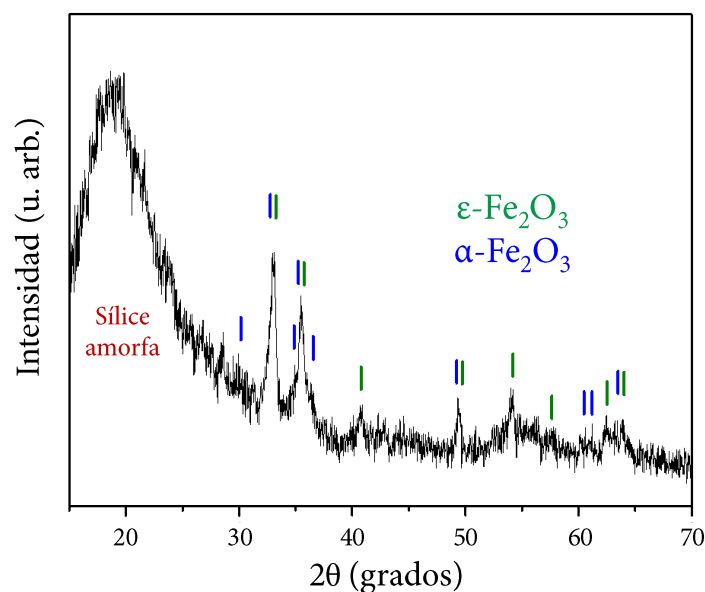


Figura 4.5. Patrón XRD realizado en modo de incidencia rasante de la muestra tratada a 960 °C. Se aprecian las reflexiones características de hematita con ϵ -Fe₂O₃ como compuesto minoritario [11,12]. El abombamiento detectado entre 15-25° corresponde a sílice sin cristalizar [13].

Las partículas de hematita y ϵ -Fe₂O₃ se encuentran distribuidas homogéneamente a lo largo de la muestra y aparecen aisladas entre sí, no detectándose mezcla entre las mismas (bajo la resolución y sensibilidad experimental). Se empieza con el análisis de los modos Raman relacionados con la fase α -Fe₂O₃. El espectro Raman promedio exhibe siete modos fonónicos activos permitidos en Raman ($2A_{1g} + 5E_g$), y otras bandas que se localizan en 667, 826 y en 1326 cm^{-1} (Tabla 4.1). La banda localizada en 667 cm^{-1} es una banda prohibida en espectroscopía Raman pero permitida en el infrarrojo como modo Eu activo óptico longitudinal (LO). La aparición de este modo Eu se debe al desorden cristalino inherente en la red cristalina de la hematita [14,15]. En cambio, el modo localizado en 826 cm^{-1} posee otra naturaleza distinta. Este modo surge de la interacción de las oscilaciones colectivas de los espines con los fonones del cristal y se le conoce

como magnón de primer orden [16]. Para el caso de la hematita, los modos vibracionales que aparecen a partir de estas frecuencias Raman se conocen como sobretonos del primer orden de *scattering* Raman. Estos modos son combinaciones lineales de los modos que aparecen en el primer orden de *scattering* Raman ($100\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) y suelen tener un 10% de la intensidad registrada en el modo que tienen como origen. Cabe destacar la intensidad de la banda que tiene como máximo situado en 1326 cm^{-1} que sería el sobretono de la banda localizada en 667 cm^{-1} (aproximadamente el doble en magnitud). Esta gran intensidad detectada es debida a que la longitud de onda del láser incidente (532 nm) es coincidente con una transición electrónica de la hematita y queda favorecida en intensidad con respecto a los otros modos [17]. Al final del espectro Raman también se observa el 2º magnón situado en 1548 cm^{-1} [18].

Tabla 4.1. Modos vibracionales y desplazamiento Raman de la fase hematita. Desplazamientos obtenidos mediante ajustes lorentzianos realizados en el espectro Raman promedio de la Figura 4.3d usando una red de difracción de 600 líneas/mm .

Modos vibracionales	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Modos vibracionales	Desplazamiento Raman (cm^{-1})
$A_{1g}(1)$	228.08 ± 0.24	$E_g(5)$	617.76 ± 0.08
$E_g(1)$	248.16 ± 0.56	$E_u(\text{LO})$	667.03 ± 0.16
$E_g(2)$	294.08 ± 0.63	Magnón	826.35 ± 0.39
$E_g(3)$	301.90 ± 1.27	$2\text{-}E_u(\text{LO})$	1326.07 ± 0.50
$E_g(4)$	414.97 ± 0.14	2º Magnón	1547.69 ± 2.79
$A_{1g}(2)$	504.78 ± 1.31		

Los modos vibracionales que aparecen en el espectro Raman promedio identificado como fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no tienen indexación en la literatura debido a que no hay un espectro adquirido procedente de una muestra pura o que se transforma a una fase más estable cuando interacciona con el haz láser. La estructura ortorrómbica de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pertenece al grupo espacial $Pna2_1$ y se pueden estimar el número de modos vibracionales que se encuentren en la primera zona de *scattering* Raman con la ayuda de la aplicación proporcionada por *Bilbao crystallographic server* [19]. En ella se pueden incluir los datos cristalográficos del material de estudio y su grupo espacial para dar lugar al número de modos vibracionales Raman permitidos. Hecho esto, la representación mecánica M quedaría como $M=30A1+30A2+30B1+30B2$, de los cuales son activos en Raman $29A1+30A2+29B1+29B2$. $A1,2$ representan los modos

vibracionales asociados a la interacción de los átomos de hierro situados en las posiciones *Fe1, Fe2, Fe3* y *Fe4* y a los átomos de oxígeno que ocupan las posiciones *O1, O2, O3, O4, O5* y *O6*, por separado [20]. En cambio, los modos *B1,2* se atribuyen a las interacciones entre los distintos átomos de hierro y oxígeno entre sí. En total suman 117 modos vibracionales donde están solamente incluidos los modos ópticos (si se incluyen los modos acústicos serían tres más pero son muy poco intensos). Si se observa la Figura 4.3d se distinguen en la primera zona de *scattering* Raman ($100\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) 24 modos vibracionales (nombrados como *M1-M24*). El resto de los modos observados en el espectro se corresponderían con interacciones de segundo orden de *scattering*. En la Tabla 4.2 se muestran los modos vibracionales observados así como su desplazamiento Raman calculado nuevamente a partir de ajustes lorentzianos.

Tabla 4.2. Modos vibracionales y desplazamiento Raman de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Desplazamientos calculados mediante ajustes lorentzianos realizados en el espectro Raman promedio de la Figura 4.3d usando una red de difracción de 600 líneas/mm.

Modos vibracionales	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Modos vibracionales	Desplazamiento Raman (cm^{-1})
M1	115.86 ± 0.27	M17	559.16 ± 0.68
M2	146.42 ± 0.78	M18	578.93 ± 0.78
M3	165.46 ± 1.05	M19	596.91 ± 0.98
M4	194.61 ± 0.39	M20	643.44 ± 0.19
M5	213.97 ± 0.74	M21	668.93 ± 0.18
M6	266.86 ± 0.77	M22	703.56 ± 0.65
M7	298.94 ± 0.58	M23	731.36 ± 0.50
M8	329.77 ± 0.84	M24	829.14 ± 0.40
M9	346.45 ± 0.56	M25	1187.52 ± 1.03
M10	362.09 ± 0.98	M26	1276.06 ± 2.00
M11	377.77 ± 1.04	M27	1328.84 ± 2.69
M12	396.90 ± 1.07	M28	1378.29 ± 3.14
M13	419.04 ± 5.21	M29	1434.65 ± 1.09
M14	439.14 ± 0.24	M30	1473.49 ± 0.66
M15	460.61 ± 1.06	M31	1640.79 ± 3.93
M16	488.20 ± 1.66	(2° Magnón)	

La razón más probable de la observación de 24 modos solamente y no 117 reside en el límite de detección de nuestro sistema de medida y la imposibilidad de resolver bandas que se encuentren muy contiguas unas de otras. Este espectro Raman promedio

es recogido empleando una red de difracción de 600 líneas/mm . Este valor permite estudiar un rango de frecuencias Raman comprendido entre $0\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. La posibilidad de tener un amplio rango de frecuencias de estudio ayuda a detectar modos vibracionales de órdenes superiores también característicos para cada polimorfo. Esto es muy útil cuando se tienen mezcla de distintos compuestos y aporta una información extra de sus propiedades estructurales como se analiza más adelante en el experimento Raman realizado con temperatura. Como desventaja se observa una pérdida en la resolución al llegar menos intensidad en cada canal del detector ya que la dispersión espectral es mayor. Para compensar esto, el equipo empleado cuenta con otra red de difracción acoplada con 1800 líneas/mm . Con este número de rendijas se obtiene una mayor sensibilidad de las bandas aunque se pierde información en el rango espectral estudiado. Con esta nueva rendija se alcanza hasta los 1150 cm^{-1} . Además, también se puede enfriar la muestra hasta una temperatura alrededor de 100 K para obtener un mayor número de cuentas y disminuir significativamente los efectos térmicos inducidos en la red cristalina a temperaturas más elevadas. La Figura 4.6 se representa el espectro Raman obtenido:

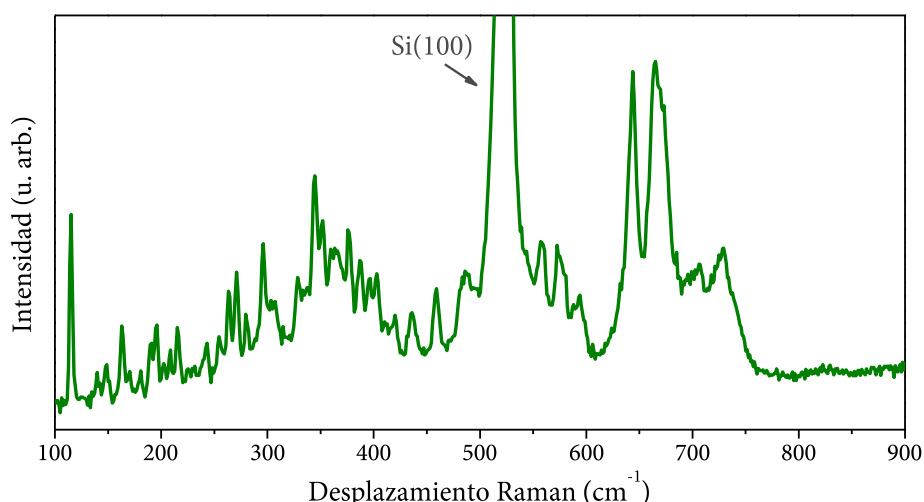


Figura 4.6. Espectro Raman adquirido a 100 K de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenido a partir de un promedio de cinco espectros con un tiempo de integración de 30 s usando una red de difracción de 1800 líneas/mm . En estas condiciones es posible distinguir 52 modos vibracionales en el rango espectral $100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

Ahora, si se realiza un ajuste lorentziano sobre todas las bandas que aparecen en esta zona espectral, se consiguen diferenciar 52 modos vibracionales. En la Tabla 4.3 se presentan las posiciones de las bandas obtenidas.

Tabla 4.3. Modos vibracionales y sus desplazamientos correspondientes a la fase ϵ -Fe₂O₃. Estos desplazamientos se calculan mediante ajustes lorentzianos realizados en el espectro Raman promedio de la Figura 4.6 usando una red de difracción de 1800 líneas/mm.

Modos vibracionales	Desplazamientos Raman (cm ⁻¹)	Modos vibracionales	Desplazamientos Raman (cm ⁻¹)
B1	115.06 ± 0.04	B27	307.36 ± 0.45
B2	127.07 ± 0.96	B28	329.16 ± 0.15
B3	134.82 ± 2.34	B29	344.35 ± 0.07
B4	139.76 ± 1.98	B30	352.14 ± 0.12
B5	142.27 ± 3.02	B31	359.34 ± 0.25
B6	148.24 ± 0.10	B32	365.90 ± 0.62
B7	151.94 ± 0.16	B33	376.63 ± 0.19
B8	163.21 ± 0.05	B34	386.98 ± 0.12
B9	170.17 ± 0.12	B35	395.21 ± 0.23
B10	178.58 ± 0.98	B36	403.09 ± 0.17
B11	181.09 ± 1.47	B37	419.95 ± 0.45
B12	190.04 ± 0.15	B38	436.10 ± 0.19
B13	195.63 ± 0.09	B39	458.96 ± 0.10
B14	202.23 ± 0.21	B40	486.83 ± 0.25
B15	208.38 ± 0.11	B41	557.67 ± 0.27
B16	215.56 ± 0.05	B42	574.23 ± 0.41
B17	225.38 ± 0.18	B43	580.60 ± 0.33
B18	228.84 ± 3.25	B44	593.18 ± 0.63
B19	231.73 ± 2.39	B45	598.09 ± 3.94
B20	243.02 ± 1.12	B46	643.65 ± 0.08
B21	254.72 ± 0.33	B47	663.99 ± 0.21
B22	263.68 ± 0.12	B48	672.97 ± 0.33
B23	270.88 ± 0.10	B49	704.92 ± 0.69
B24	280.22 ± 0.20	B50	728.22 ± 0.46
B25	295.86 ± 0.08	B51	741.42 ± 1.75
B26	303.23 ± 1.01	B52	823.40 ± 1.48

Existen otros efectos a tener en cuenta que pueden influir en el espectro Raman. Este es el caso del papel que juega la orientación de las partículas debido a las reglas de selección y/o a la longitud de onda de la fuente de excitación ($\lambda=532\text{ nm}$) [21]. Para comprobar esta dependencia con la orientación se varía la polarización del haz incidente desde 0° hasta 90° en pasos de 15° . En la Figura 4.7 se representan los espectros Raman promedio obtenidos a partir de 6 espectros de acumulación con un tiempo de integración de 10 s en cada caso:

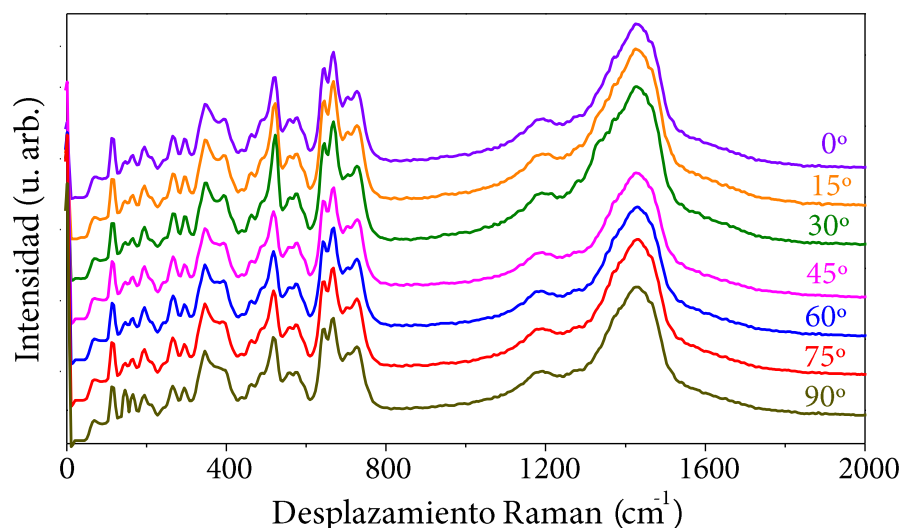


Figura 4.7. Espectros Raman en función de la polarización de la excitación láser desde 0° hasta 90° en intervalos de 15° realizados en la partícula de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ marcada con una cruz blanca en la Figura 4.3c.

Atendiendo a la forma del espectro Raman y al número de bandas resueltas se observa que no existen grandes diferencias al variar la polarización de láser incidente. Solamente se encuentran variaciones en la intensidad relativa entre los modos $M2/M3$, $M9/M12$ y $M28/M29$. Este efecto probablemente se deba al facetado de la micropartícula que hace que algunos modos prevalezcan o cambien en magnitud (intensidad) al variar la polarización.

Como se puede observar todos estos factores pueden influir en la detección de un determinado modo vibracional. Existe un trabajo donde se describe y demuestra la existencia de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en tamaño micrométrico en determinadas zonas de unas cerámicas chinas fabricadas entre los siglos X-XIII [22]. Se analizan sus propiedades estructurales mediante $\mu\text{-XRD}$ de alta energía y se presenta el primer espectro Raman asociado a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en estas zonas puntuales. De estas medidas se desprende que los parámetros de red son coincidentes con la estructura ortorrómbica de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y se asocia el espectro Raman a este compuesto. Si se comparan los espectros Raman de las micropartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de estos restos arqueológicos con las micropartículas sintetizadas en este trabajo, se observa, en el caso de éstas últimas, que las posiciones de las bandas se encuentran desplazadas hacia menores frecuencias exceptuando el modo $M29$ que se encuentra desplazado hacia frecuencias mayores. Este efecto puede ser debido a que la red cristalina está menos comprimida y/o al confinamiento fonónico

[23–25]. Los efectos acerca del confinamiento cuántico pueden ser observados en el espectro Raman cuando el tamaño de partícula es más pequeño que unas pocas decenas de longitudes de parámetros de red (alrededor de 20 según [23]). Normalmente, el principal factor responsable de los cambios observados en el espectro Raman es causado por efectos de tamaño que desplazan la posición de los modos y modifica el ancho de la banda [25]. Sin embargo, hay otros factores (aparte del confinamiento) cuántico como son tensiones en la red cristalina, no homogeneidad en la distribución del tamaño de partícula y/o defectos que pueden afectar a la posición, ancho y forma de las bandas Raman [26].

Las partículas presentes en este trabajo tienen un tamaño comprendido entre 200 nm y 2.2 μm (Figura 4.4d). Si se recuerdan los parámetros de red reportados para $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son $a = 5.072 \text{ \AA}$, $b = 8.736 \text{ \AA}$ y $c = 9.418 \text{ \AA}$ [27]. Como el tamaño de las partículas más pequeñas detectadas es de 200 nm, se encuentran en el límite para que se pueda observar efectos debidos a confinamiento cuántico. Aunque se puede pensar que estas partículas son suficientemente grandes para esperar efectos de confinamiento, no se puede excluir tal posible contribución. Además, el sobretono *M29* de la referencia [22] se encuentra desplazado hacia la posición del sobretono de la hematita que se sitúa a 1326 cm^{-1} en muestras puras. Esto es una característica común en muestras donde hay partículas de hematita a su alrededor. Otro factor a tener en cuenta es que la relación de intensidades entre los modos y el número de bandas no se corresponde con las sintetizadas en este trabajo. Se parece mucho la forma del espectro en rasgos generales pero el hecho de que aparezcan nuevas bandas hace pensar que existen átomos sustituyendo la red cristalina de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en su caso. Esto se discute ampliamente en el capítulo VII donde se comparan estos resultados con restos arqueológicos recogidos en España y Finlandia tratados a temperaturas similares [28]. Para concluir, se deduce que estos autores parecen recoger señal de hematita en su espectro Raman y que en su estructura cristalina hay probablemente átomos sustituidos que poseen otra naturaleza química. El diámetro y la distancia relativa entre partículas de las muestras sintetizadas en este trabajo son clave para la asignación de los modos y de sus posiciones en este trabajo donde no se aprecian contribuciones procedentes de otros compuestos.

4.2.3. Caracterización estructural de las películas mediante TEM

Una caracterización adicional que demuestra la existencia de ϵ -Fe₂O₃ en tamaño micrométrico se lleva a cabo mediante medidas de TEM. Se intenta demostrar por otras técnicas que estas micropartículas son efectivamente de fase ϵ -Fe₂O₃, ya que mediante CRM se demuestra su existencia, pero debido en gran medida al carácter local del análisis, la comprobación con otras técnicas es crucial para muestras con varias fases y con compuestos minoritarios. Además, el hecho de que no exista un espectro Raman puro de ϵ -Fe₂O₃ en la literatura hace necesarias caracterizaciones con técnicas adicionales. Por ello, se procede a la espalación de la muestra para depositar estas partículas desprendidas en las rejillas del TEM y así estudiar su estructura cristalina.

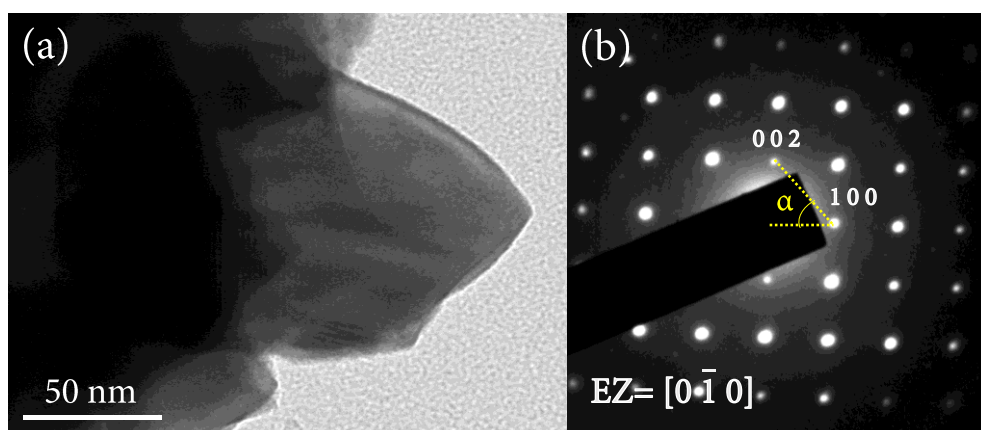


Figura 4.8. Resultados TEM de una partícula de ϵ -Fe₂O₃ embebida en matriz de sílice amorfa. (a) Imagen de TEM y (b) patrón de SAED. Esta partícula de ϵ -Fe₂O₃ se encuentra orientada en el eje de zona (EZ) $[0\bar{1}0]$ y se aprecian reflexiones prohibidas del tipo $h00$: $h \neq 2n$ causadas por reflexiones múltiples (Umweganregung [29]). Se señalan las reflexiones (002) y (100) que forman un ángulo entre ellas de $\alpha=57.3^\circ$.

La primera conclusión que se desprende es que la hematita es relativamente fácil de encontrar y se diferencia fácilmente de ϵ -Fe₂O₃, al ser muy distintas las estructuras romboédrica (o hexagonal) de la hematita y la estructura ortorrómbica de la fase ϵ -Fe₂O₃. Además, como la sílice donde se encuentran embebidas las partículas es amorfa, resulta fácil encontrar dominios cristalinos propios de óxido de hierro. Por tanto, se realiza una búsqueda mediante SAED sobre la muestra hasta que se observan reflexiones que formen 90° entre ellas y que las distancias relativas entre ellas se correspondan con las distancias interplanares de la fase ϵ -Fe₂O₃. Este es el caso de la partícula que se ilustra

en la Figura 4.8a. Se trata de una partícula que sobresale de la matriz de sílice unos 100 nm y que puede tratarse de un óxido de hierro al apreciar varias familias de planos cristalográficos. Si se focaliza el haz de electrones justamente en el borde de la partícula se obtiene el SAED que se muestra en la Figura 4.8b. Teniendo en cuenta el grupo espacial $Pna2_1$ las reflexiones permitidas asociadas a su estructura se describen en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Condición de reflexión relacionada con el grupo espacial $Pna2_1$ de la estructura ortorrómbica de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [30]:

Familia de planos (hkl)	Reflexiones permitidas
0kl	$k+l=2n$
h0l	$h=2n$
h00	$h=2n$
0k0	$k=2n$
00l	$l=2n$

La manera de proceder para saber cuáles son las reflexiones que aparecen en el SAED es la siguiente: se calcula el espaciado (d) tomando como referencia el origen para asignar dos reflexiones y calculando el ángulo que forman entre ellas (α). Si el ángulo que forman éstas en el SAED coincide con el calculado teniendo en cuenta que se tiene un sistema ortorrómbico, queda demostrada la naturaleza del compuesto. Los espaciados que se obtienen del SAED son 4.7 y 8.7 Å . Si se calcula el espaciado mediante la Ecuación 4.1 donde a , b y c se corresponden con las reflexiones (002) y (100) para reflexiones con bajos índices de Miller (Tabla 4.5). La reflexión (002) está permitida pero la (100) no lo está, siendo de la forma $h00$: $h \neq 2n$. Las reflexiones prohibidas pueden sucederse mediante un proceso de reflexiones múltiples y se las conoce como reflexiones de Umweganregung [29]. Estos procesos son típicos cuando el haz con el que se trabaja es de electrones que poseen alta energía y aumentan considerablemente el tamaño de la esfera de Ewald [31]. Como consecuencia, todas las reflexiones podrían ser posibles y esto se comprueba calculando el ángulo que forman entre ellas mediante la Ecuación 4.2 siendo u, v los vectores correspondientes de las reflexiones (hkl). El valor calculado es 57.3° coincidiendo con el observado directamente sobre el SAED de la Figura 4.8 y se concluye que esta partícula es $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [4.1]$$

$$\alpha = \cos \left(\frac{(hu \ hv) + (ku \ kv) + (lu \ lv)}{\sqrt{(hu)^2 + (ku)^2 + (lu)^2} + \sqrt{(hv)^2 + (kv)^2 + (lv)^2}} \right)^{-1} \quad [4.2]$$

Tabla 4.5. Distancias interplanares correspondientes a las reflexiones hkl con bajos índices de Miller para la fase ϵ -Fe₂O₃ teniendo en cuenta la Ecuación 4.1.

d(Å)	h	k	l
9.4178	0	0	1
8.7359	1	0	0
6.4047	0	1	1
5.0715	0	1	0
4.7089	0	0	2
4.4652	1	0	1
4.3860	1	1	0
4.36795	0	2	0
4.14506	0	1	2
3.97596	1	1	1
3.96251	0	2	1
3.45077	1	0	2

4.3. Experimentos realizados mediante CRM

4.3.1. Dependencia del espectro Raman con la potencia del láser : transformación estructural de la fase ϵ -Fe₂O₃ a α -Fe₂O₃

El equipo de CRM con el que se trabaja permite ajustar de manera precisa la potencia del láser con la que se incide. Cuanta más potencia se aplica se induce un incremento mayor de temperatura en el área irradiada. Por tanto, se puede estudiar la metaestabilidad de una micropartícula de ϵ -Fe₂O₃ utilizando el láser como sistema de medida y como fuente excitadora de luz. Las partículas escogidas son las que aparecen señaladas en la Figura 4.3a, donde se aprecia a posteriori el daño láser producido durante los experimentos. La potencia de trabajo tiene un rango desde 0.2 mW (potencia radiante $I=6.37 \cdot 10^{-2} \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) hasta 30 mW ($I=9.55 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) y los espectros Raman obtenidos se presentan en la Figura 4.9a.

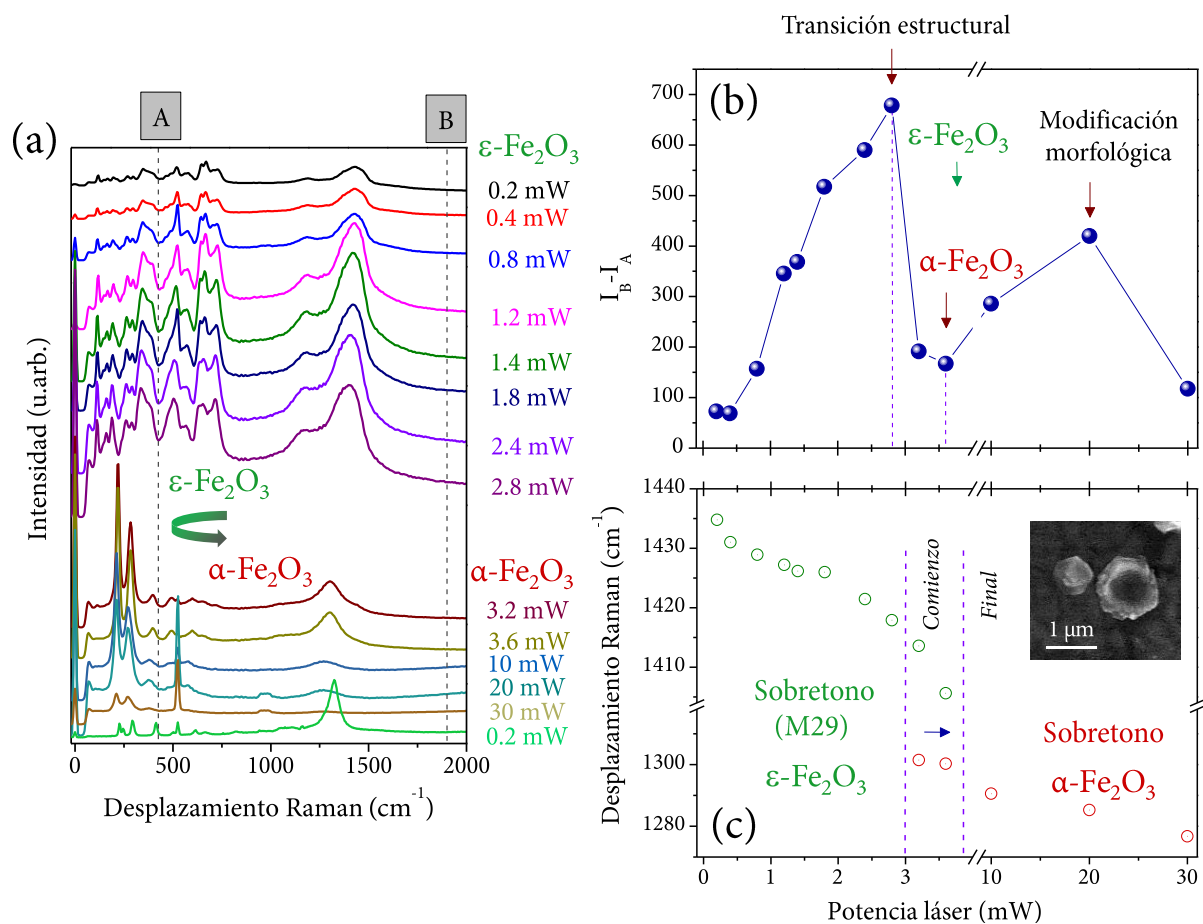


Figura 4.9. (a) Evolución del espectro Raman en función de la potencia del láser incidente desde 0.2 mW hasta 30 mW. La micropartícula de épsilon (marcada con una cruz azul en la Figura 4.3c), transita a hematita a partir de 3.2 mW. Se representa el último espectro Raman recolectado a 0.2 mW después del experimento probando que esta transición estructural no es reversible; (b) Representación de la diferencia de intensidad entre las líneas A y B localizadas en 425 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} respectivamente. Se detecta una transformación estructural de épsilon a hematita y una modificación morfológica a altas potencias del láser relacionada con la hematita; (c) Posición de los sobretonos de épsilon y hematita en función de la potencia del láser. Se observa que existe una ventana de coexistencia de fases entre 3.2 y 3.6 mW. El recuadro de la Figura (c) es una imagen SEM donde se presenta una de las micropartículas escogidas para la realización del experimento.

El espectro Raman adquirido a 0.2 mW corresponde a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A medida que se aumenta la potencia del láser, la posición de los modos vibracionales se desplaza hacia frecuencias menores y su intensidad aumenta gradualmente hasta 2.8 mW (Figuras 4.9b-c). A partir de este valor se observa un cambio drástico en el espectro Raman a 3.2 mW. Se produce una transformación estructural a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que se completa a 3.6 mW, donde ya no se detecta ninguna contribución de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el espectro Raman

adquirido. Existe un rango de coexistencia de fases comprendido entre 3.2-3.6 *mW* donde aumenta la intensidad de las bandas asociadas a la hematita y desaparecen las características a $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 4.9a). Sin embargo, la posición de los modos vibracionales de la hematita se desplaza a frecuencias menores desde 3.6 *mW* hasta 20 *mW* pero se detecta una disminución de la intensidad en las bandas a la vez que se incrementa la señal correspondiente al fondo. Este desplazamiento puede atribuirse a efectos de estrés en la red debido al calentamiento local de la partícula. Este efecto aparece acompañado de un ensanchamiento de las bandas favoreciendo los efectos anarmónicos. De 20 a 30 *mW*, el comportamiento de los modos vibracionales es el mismo, pero la señal del fondo disminuye. Esto puede traducirse como una recristalización o modificación morfológica asociada al daño producido por la irradiación láser (imagen de SEM de la Figura 4.9c). Todos estos procesos se pueden monitorizar si se trazan las líneas A y B sobre los espectros Raman de la Figura 4.9a. La línea A aporta el valor de la intensidad en la zona de primer orden de *scattering* Raman y la línea B da la señal obtenida por el fondo del espectro. Se recogen los valores de intensidad donde cortan estas líneas con los distintos espectros Raman y se restan. Si se representa esta señal resultante en función de la potencia del láser se observan los dos cambios estructurales mencionados (Figura 4.9b): el asociado a la transformación de fase de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a hematita (3.2-3.6 *mW*) y una modificación adicional de la hematita localizada en 20 *mW*. El espectro Raman de la hematita está muy cambiado y la intensidad relativa de las bandas es muy distinta si se compara con un espectro recogido a bajas potencias (Figura 4.3c). Después de irradiar esta micropartícula transformada hasta una potencia de 30 *mW*, se deja reposar sin ninguna excitación incidente a temperatura ambiente por varios minutos. El espectro Raman que se recoge después a una potencia de 0.2 *mW* corresponde al espectro Raman de la fase hematita con todas sus bandas bien definidas y mostrando una relajación estructural caracterizada por el desplazamiento de la posición de las bandas a frecuencias mayores. Esto prueba que la segunda modificación estructural de la hematita detectada es reversible y se induce por un incremento térmico muy elevado. Por el contrario, también se demuestra que la primera transformación estructural desde $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a hematita no es reversible.

4.3.2. Dependencia del espectro Raman en función de la temperatura: identificación del 2º magnón de la fase ϵ -Fe₂O₃

El objetivo de este estudio es detectar anomalías o correlaciones estructurales cuando ϵ -Fe₂O₃ se somete a una transición magnética. Para ello se introduce la muestra en una celda de temperatura que posee un sistema de calentamiento/enfriamiento *LNP95 (Limkam)* y se trabaja con una lente objetivo que tiene más profundidad de campo al aumentar la distancia objetivo-muestra dadas las dimensiones de la celda. Ahora la apertura numérica NA será de 0.75 y el diámetro del haz se estima que es de 0.86 μm . Este sistema es purgado previamente con un flujo de gas argón para evitar que se produzcan efectos de condensación debido a la humedad ambiental. Se pretende analizar la evolución del espectro Raman entre 80 y 540 K sobre una micropartícula de ϵ -Fe₂O₃ (marcada con una cruz morada en la Figura 4.3c) y otra de hematita (señalada con una cruz amarilla en la Figura 4.3c). En la Figura 4.10 se muestran los modos vibracionales de ϵ -Fe₂O₃ que sufren un ensanchamiento y un desplazamiento hacia menores frecuencias cuando se incrementa la temperatura (efecto análogo al aumentar la potencia del láser). Estos efectos son debidos a la expansión de la red y a las interacciones del tipo fonón-fonón con la temperatura [21,32,33].

Los espectros adquiridos presentan un gran incremento de la intensidad y un desplazamiento hacia mayores frecuencias en el modo *M31* a partir de 480 K (Figuras 4.10 y 4.13). Solamente sucede en este modo y este comportamiento es el contrario al esperado para cualquier modo vibracional cuando se aumenta la temperatura. Además, esta temperatura se encuentra muy cercana a la transición de Curie de ϵ -Fe₂O₃ (alrededor de 500 K [20]). Por tanto, este modo parece magnificarse en magnitud originado por la interacción entre los espines producida por la transición ferri-paramagnética de la fase ϵ -Fe₂O₃. Para probar esto, se sintetiza otra muestra para obtener un tamaño de partícula menor y ver si se desplaza la transición hacia temperaturas menores. Si sucediera este supuesto, se podría determinar el origen de este modo.

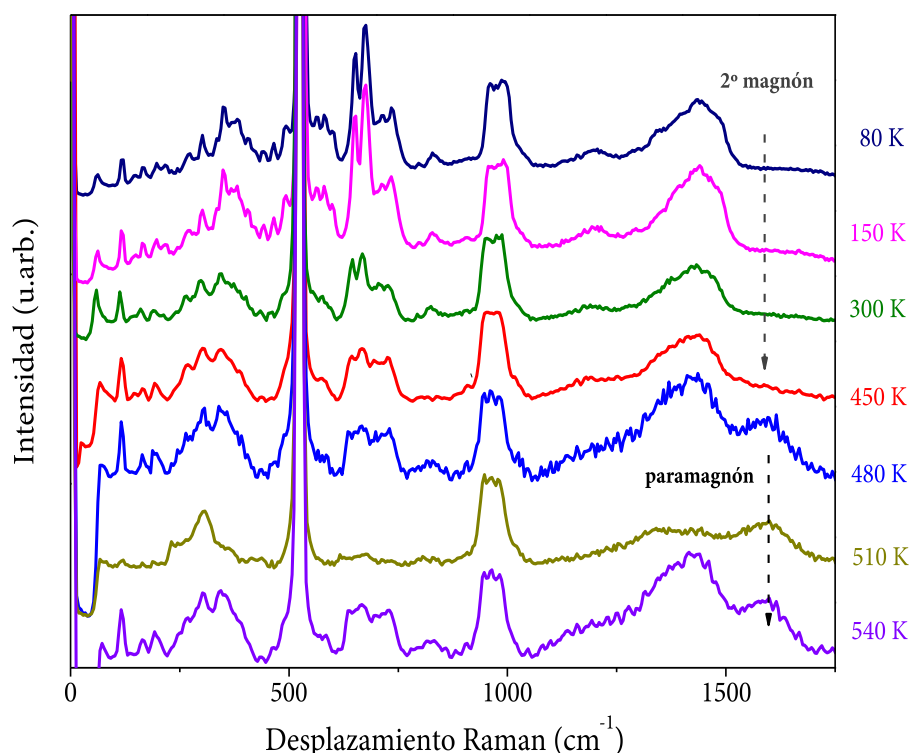


Figura 4.10. Evolución de los espectros Raman adquiridos desde 80 hasta 540 K para una micropartícula de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (señalada con una cruz morada en la Figura 4.3c). Se indexa el modo *M31* como 2º magnón ya que se produce un drástico incremento de su intensidad a partir de 480 K cuando el material atraviesa la transición de Curie.

La receta utilizada sigue las mismas pautas que en el caso de la obtención de micropartículas pero no se mantienen los 30 min a 960 °C. En la imagen de AFM de la Figura 4.11a se observa que, en este caso, no se trata de micropartículas sino de aglomerados de nanopartículas. Estas medidas se realizan con el mismo equipo de medida ya que se le puede acoplar una punta de AFM y barrer la misma zona que es escaneada previamente mediante CRM. Esto resulta muy útil para conocer tanto la naturaleza química como la morfología de una partícula específica. Para conocer el tipo de polimorfo que hay en este caso se lleva a cabo un barrido Raman correspondiente al recuadro amarillo de la Figura 4.11a. Nuevamente se obtiene la imagen de intensidad Raman en el plano XY (Figura 4.11b), integrando el mismo rango espectral que el empleado en la Figura 4.3c.

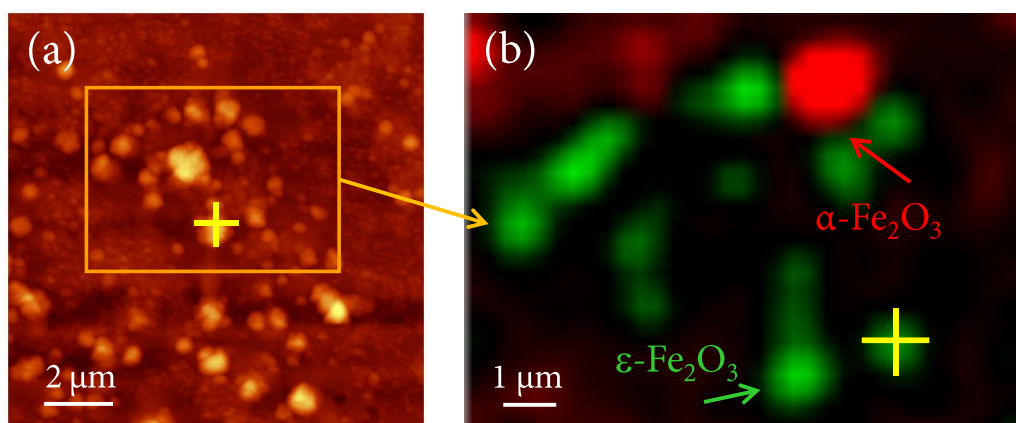


Figure 4.11. (a) Imagen de AFM y (b) Imagen de intensidad Raman en el plano XY obtenida a partir del barrido practicado a temperatura ambiente sobre la zona rectangular de color amarillo de la Figura (a), de una muestra tratada a 960 °C. La cruz de color amarillo de las Figuras (a-b) indica el aglomerado de nanopartículas de épsilon elegido para el experimento con temperatura. Para obtener la Figura (b) se integra el rango espectral desde 1200 cm^{-1} hasta 1376 cm^{-1} para partículas de hematita (color rojo) y desde 1400 cm^{-1} hasta 1576 cm^{-1} para partículas de épsilon (color verde).

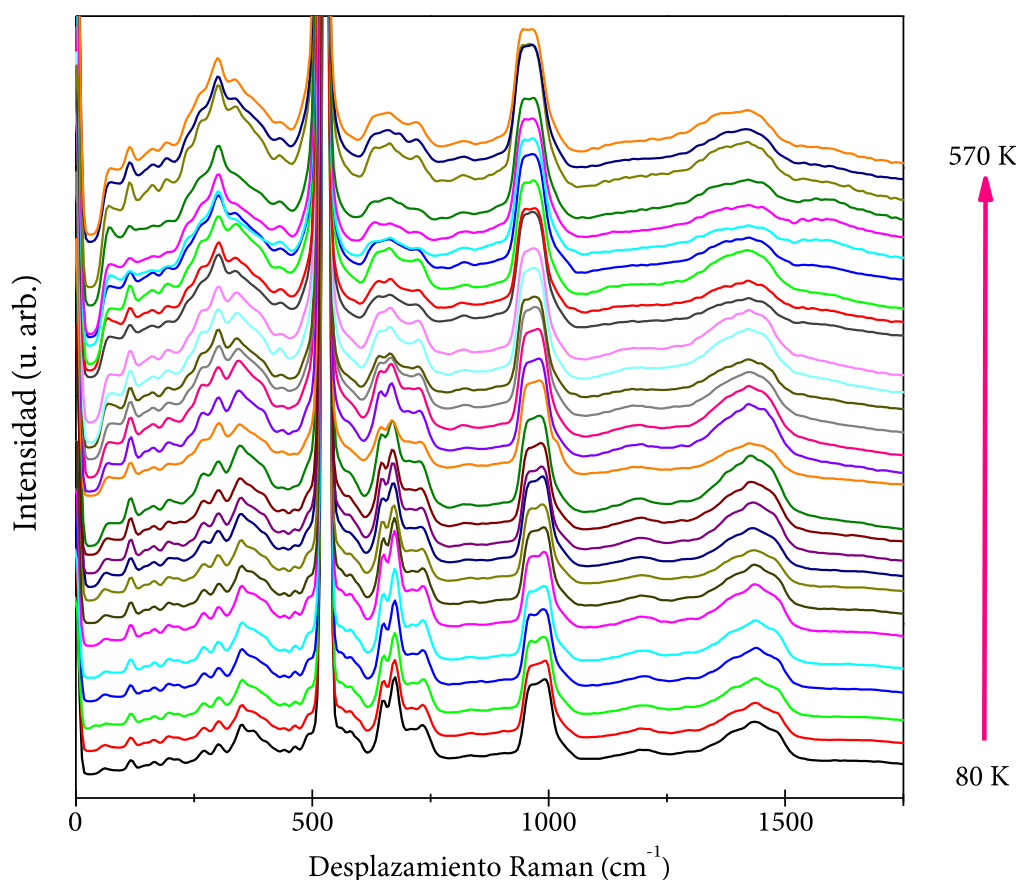


Figura 4.12. Espectros Raman de un aglomerado de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tratadas a 960 °C sin meseta de 30 min. La cruz amarilla de las Figuras 4.11a-b indica el aglomerado de nanopartículas investigado.

En la Figura 4.13a se representa la frecuencia del modo $M31$ en función de la temperatura tomando como referencia el valor obtenido para la frecuencia de 80 K para el caso de una micropartícula y de un aglomerado de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Como ya ocurre en el caso de la micropartícula, se observa la tendencia típica para los modos vibracionales con un decaimiento continuo al aumentar la temperatura hasta un determinado valor a partir del cual este comportamiento se revierte. Si ahora se asigna la transición de Curie como la temperatura a la cual la pendiente cambia drásticamente, ésta se desplaza a temperaturas menores para el caso del aglomerado de nanopartículas. Por lo tanto, estos cambios observados en la frecuencia se pueden atribuir a la transición de Curie, ya que es el comportamiento que se debe observar cuando se disminuye el tamaño de partícula.

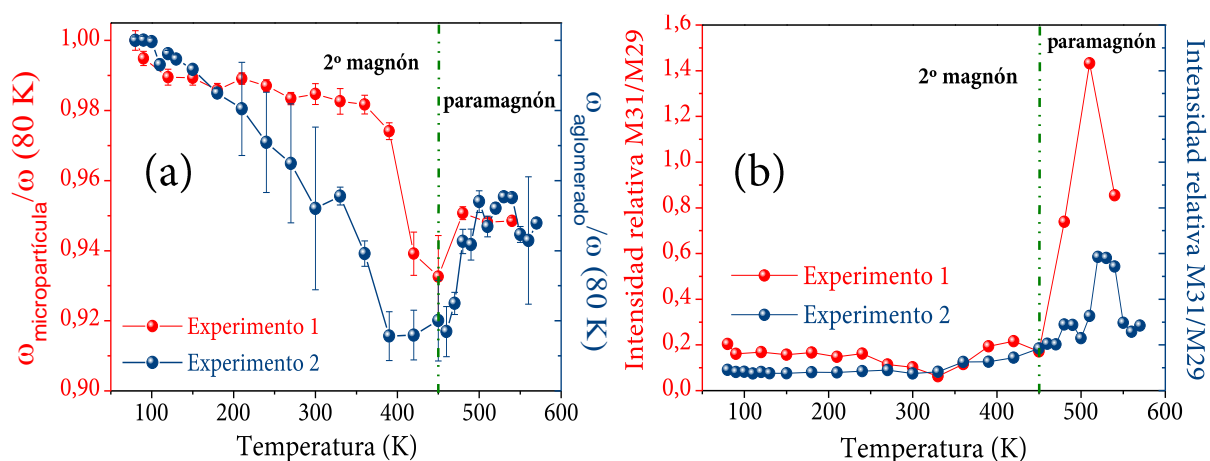


Figura 4.13. Caracterización Raman del 2° magnón de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura. (a) Comportamiento de la curva $\omega(T)/\omega_0(80\text{ K})$ del 2° magnón y (b) intensidad relativa I_{M31}/I_{M29} en los dos experimentos: para el caso de una micropartícula de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color rojo) y par un aglomerado de nanopartículas (color azul). En la representación de la frecuencia Raman relativa se aprecia un decaimiento continuo hasta 450 K . A partir de este valor se desplaza hacia mayores frecuencias. La intensidad del 2° magnón se incrementa para $T > 450\text{ K}$.

Ahora se pretende estudiar la naturaleza de este modo porque su intensidad aumenta con la temperatura a partir de 480 K y este comportamiento es completamente opuesto al resto de los modos Raman. Al estar relacionado este modo $M31$ con una transición magnética, debe existir una interacción entre las ondas de espín correspondientes a los distintos átomos de hierro. Las ondas de espín juegan un papel importante cuando los materiales magnéticos sufren una transición que involucra una

reorientación de los espines. Mediante CRM pueden detectarse interacciones del 1^{er} magnón y del 2^o magnón. Se encuentran algunos ejemplos en la literatura en estudios concernientes a los materiales α -Fe₂O₃ [34], AlFeO₃ [35] y BiFeO₃ [36]. En la interacción del 1^{er} magnón intervienen los magnones con vectores de propagación $\sim \mathbf{k}=\mathbf{0}$, es decir, cercanos al centro de la zona de Brillouin. Por el contrario, la interacción del 2^o magnón posee diferentes características de polarizabilidad y se sucede a una energía cercana al doble que la que los magnones tienen en el borde de la zona de Brillouin [37].

El *scattering* de la luz sobre cristales magnéticos se estudia mediante la teoría de las perturbaciones cuánticas, considerando como perturbación, la interacción de la luz incidente con el electrón, la energía Zeeman, el acoplo espín órbita y la interacción interatómica de Coulomb [38]. El desarrollo de esta teoría establece que el proceso de *scattering* del 1^{er} magnón puede ser observado en una amplia variedad de cristales magnéticos, teniendo en cuenta las reglas de selección calculadas a partir de su estructura magnética. Los términos que tienen una mayor contribución en la polarizabilidad son funciones lineales y su intensidad es calculada en función de la temperatura teniendo en cuenta aproximaciones para un sistema de espín dado.

Esta teoría, aplicada para el 2^o magnón, establece que la intensidad depende del orden magnético y que el término de los tensores de polarización que tienen mayor magnitud posee una contribución sustancial en materiales ferrimagnéticos y antiferromagnéticos, pero no en ferromagnéticos [37–39]. Cuando el 2^o magnón proviene de la interacción de los espines de una sub-red magnética con los espines orientados de forma paralela tiene una aportación dada por una función cuadrática. En cambio, cuando la interacción viene dada por magnones procedentes de distintas subredes magnéticas con los espines acoplados de manera antiparalela, el término que posee mayor peso en la polarizabilidad es una función bilineal. Solamente en el caso de que la energía de anisotropía magnética sea comparable con la energía de intercambio, la contribución de la interacción del 2^o magnón en materiales ferromagnéticos es notoria [39]. Teniendo en cuenta esto, no es de extrañar que los trabajos donde se detecta la interacción del 2^o magnón estén relacionados con materiales antiferromagnéticos como son α -Fe₂O₃ [34] y ferrimagnéticos como AlFeO₃ [35] o BiFeO₃ [36]. Como ϵ -Fe₂O₃ es un material ferrimagnético, la posición de la banda se desplaza hacia frecuencias mayores (Figura 4.13a) y la intensidad relativa crece (Figura

4.13b) cuando el material atraviesa la transición de Curie, se le asigna el modo $M31$ de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ localizado en 1640 cm^{-1} como 2° magnón a una temperatura de 300 K .

Como se explica en los capítulos I y III, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ también posee una transición magnética detectada a baja temperatura alrededor de 100 K y que se corresponde con una transición que cambia de un régimen colineal ferrimagnético a uno que posee una estructura magnética inconmensurada tipo onda cuadrada [40]. Se recuerda que esta transición estructural es de segundo orden, involucrando ligeras desviaciones en una de las posiciones octaédricas distorsionadas y en las posiciones tetraédricas. Como consecuencia, no necesariamente se deberían observar grandes cambios en la posición o ancho de las bandas Raman. De hecho, no se detectan desviaciones que evidencien esta transición en el 2° magnón. Sin embargo, los diferentes experimentos en función de la temperatura están pensados también para detectar esta transición. De hecho, este experimento debería haberse realizado empezando temperaturas mucho menores que 80 K . Pero dadas las limitaciones técnicas no se puede trabajar con temperaturas menores que las proporcionadas por el nitrógeno líquido.

Para comprobar si existe algún efecto magnético en el espectro Raman en el resto de los modos a bajas temperaturas, realizamos un ajuste lorentziano en los modos $M1$, $M20$ y $M21$ de los aglomerados de nanopartículas (Figuras 4.12). Estos modos son relativamente menos complicados de deconvolucionar y presentan mejor resolución en todo el rango estudiado que los otros. En la Figura 4.14 se muestran los valores del desplazamiento Raman y el ancho de banda en función de la temperatura desde 80 K hasta 570 K . Como es esperable, la intensidad de los modos se incrementa gradualmente según disminuye la temperatura. Pero no se detecta ningún incremento de la misma cuando el material atraviesa la transición de Curie, comprobándose que estos modos estudiados poseen un origen puramente estructural. Si se atiende a la tendencia que sigue el desplazamiento Raman se detecta un cambio de pendiente alrededor de 130 K y otro a 450 K . Este último está asociado a la transición de Curie, y el de 130 K podría estar relacionado con la transición magnética inconmensurada que quedaría más evidenciada por el modo $M1$.

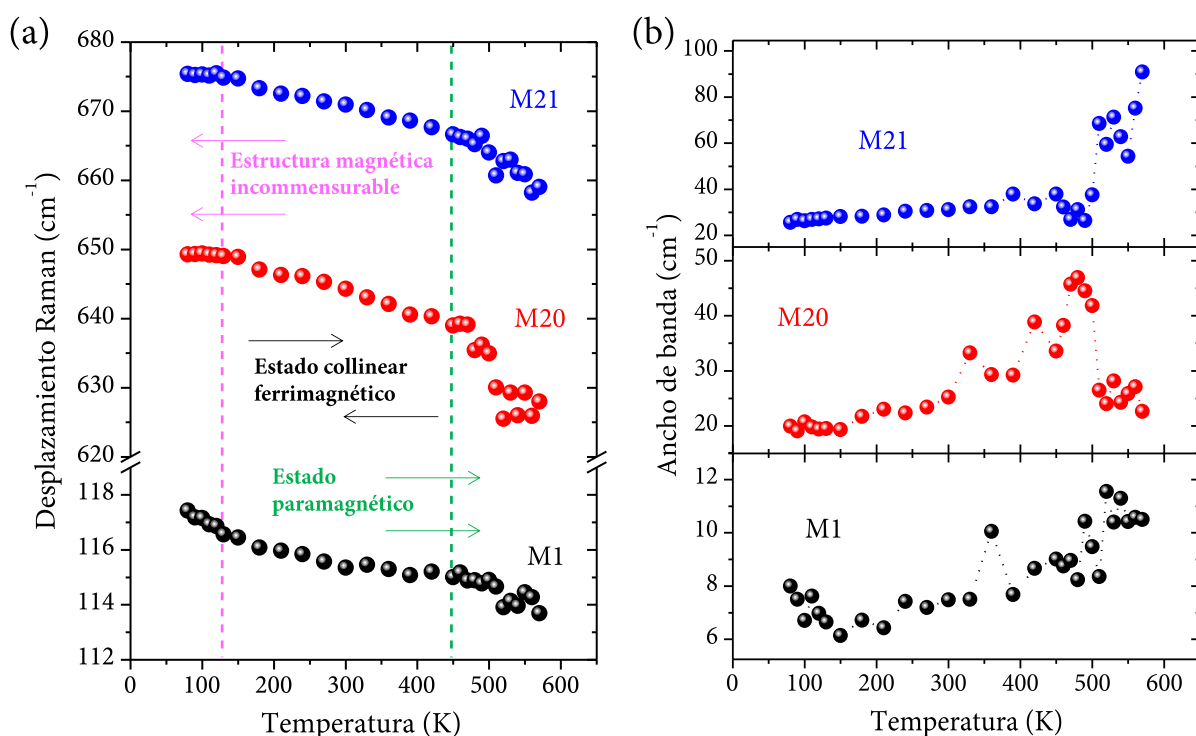


Figura 4.14. Evolución del desplazamiento Raman (a) y ancho de banda (b) en función de la temperatura de los modos *M1*, *M20* y *M21* para un aglomerado de nanopartículas. En la Figura (a) se sugieren los diferentes regímenes magnéticos teniendo en cuenta cambios de pendiente en la tendencia de estos modos estudiados con la temperatura.

En cambio, para el ancho de banda también parecen detectarse dos cambios de pendiente localizados a temperaturas ligeramente superiores (150 y 500 K), que en el caso de los desplazamientos Raman. De manera general, la resolución del espectro Raman empeora con el aumento de la temperatura debido a que la contribución fonónica hace disminuir la relación señal/ruido de la muestra. Lo que resulta interesante es que a partir del punto en el cuál se asigna la transición de Curie, la resolución de las bandas parece mejorar. Este efecto probablemente se deba a que el ordenamiento de los espines produce una magnetostricción que conduce a desplazamientos atómicos y, por tanto, a desviaciones en la posición de las bandas cuando el material se encuentra cerca de la región paramagnética. Esta contribución a la red fonónica parece también ser dependiente del tiempo, incrementándose cuando se acerca a la transición de Curie. Después este efecto se estabiliza termalizándose con la red y mejorando la relación señal/ruido, es decir, la resolución de los modos Raman.

Por último, se va a estudiar la fase hematita para analizar el comportamiento del espectro Raman en función de la temperatura realizado en una micropartícula (marcada

con una cruz amarilla en la Figura 4.3c). Al igual que en el caso de la fase épsilon se detecta un ensanchamiento y un corrimiento en frecuencias hacia frecuencias mayores según aumenta la temperatura en cada modo vibracional, lo que aparece también en otros trabajos (Figura 4.15) [26,41]. La fase hematita es un material que posee los espines acoplados de forma antiparalela inclinados un cierto ángulo y que por debajo de una temperatura cercana a los 260 K (en forma masiva), los espines se acoplan perfectamente de manera antiparalela a través de la transición de Morin [20].

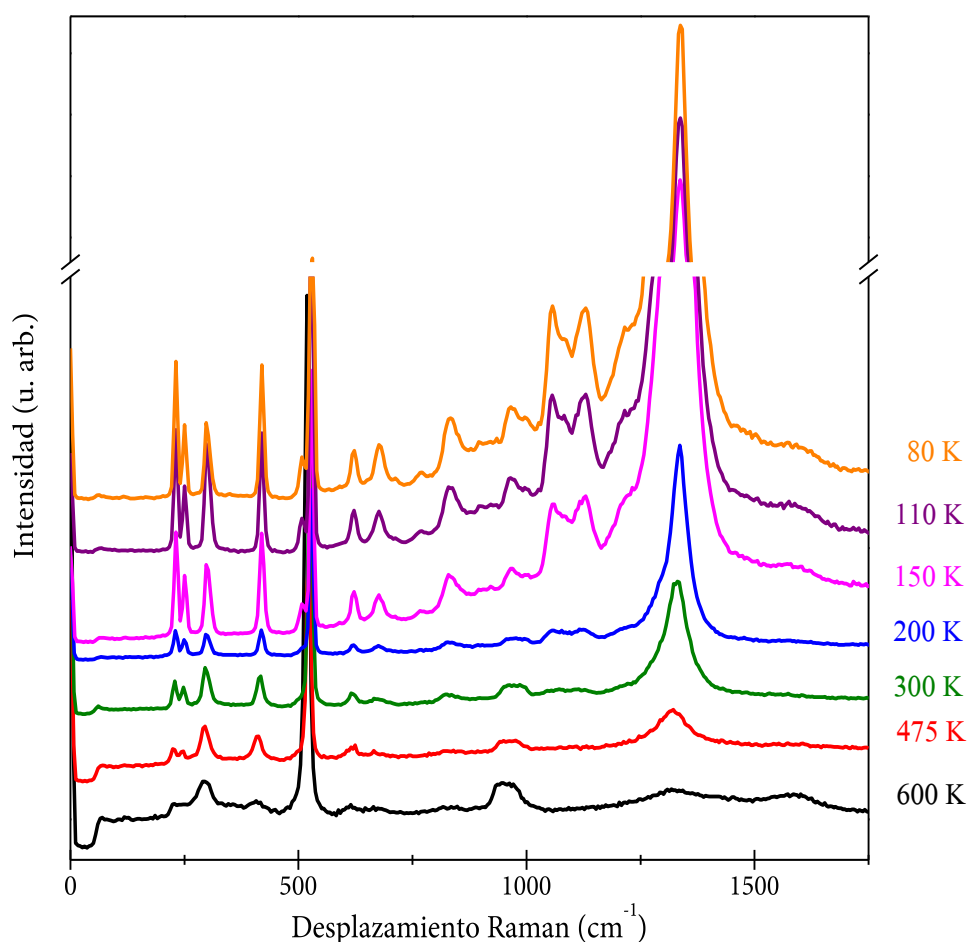


Figura 4.15. Evolución del espectro Raman con la temperatura desde 80 hasta 600 K de una micropartícula de hematita (indicada con una cruz amarilla en la Figura 4.3c).

En la Figura 4.16 se representa la posición de la banda tomando como referencia el valor obtenido a la temperatura de 80 K y la intensidad relativa con respecto al sobretono del 2º magnón. En el punto adquirido a 300 K se observa un drástico cambio de tendencia en la posición que asignamos a la transición de Morin. En principio no se esperaba ver este efecto tan intenso al tratarse de una ligera reordenación de los espines acoplándose de manera antiparalela perfectamente. Pero al haber dos momentos

magnéticos resultantes procedentes de dos subredes magnéticas, parece posible observar esta transición con la interacción del 2º magnón. Si se atiende a la relación de intensidad, se aprecia que la intensidad no crece de manera constante detectando un gran incremento a partir de 300 K. En el caso de la micropartícula de ϵ -Fe₂O₃, este crecimiento de la intensidad relativa cesaba cuando el material atravesaba la transición de Curie. Por tanto, en este caso, la interacción del 2º magnón no sólo es afectado por esta transición magnética sino que es magnificado con la temperatura incluso a temperaturas muy elevadas como son 600 K.

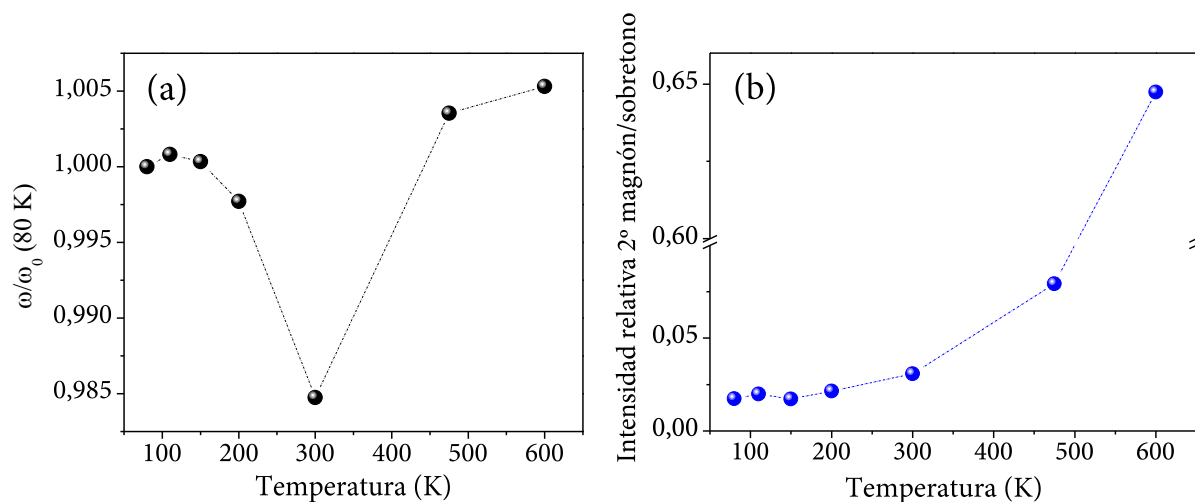


Figura 4.16. Caracterización Raman del 2º magnón de la fase hematita en función de la temperatura. (a) Comportamiento de la curva $\omega(T)/\omega_0(80 \text{ K})$ del 2º magnón y (b) intensidad relativa $I_{2^\circ \text{ magnón}}/I_{\text{sobretono}}$ en el caso de una micropartícula de hematita. En la representación de la frecuencia Raman relativa se aprecia un decaimiento continuo hasta 300 K. A partir de este valor se desplaza hacia mayores frecuencias. La intensidad del 2º magnón se incrementa con temperatura en todo el rango estudiado.

4.4. Resumen y principales conclusiones

El objetivo más importante que se logra en este trabajo es el crecimiento de micropartículas de ϵ -Fe₂O₃ mediante una sencilla receta sol-gel en medio ácido donde las reacciones químicas se suceden a temperatura ambiente y en un solo paso. Los tamaños de partícula obtenidos se encuentran entre los más grandes publicados en la bibliografía. Se trata de micropartículas facetadas que presentan una gran calidad cristalina y que emergen de la matriz de sílice mesoporosa. Esto se consigue gracias a la receta diseñada y a la introducción de la muestra en una caja de grafito durante el

proceso de densificación a 960 °C. Se realiza una caracterización estructural mediante XRD, TEM y CRM, estableciendo que los únicos óxidos presentes en la muestra son hematita y ϵ -Fe₂O₃. Gracias a las dimensiones de las partículas y a la distancia relativamente grande entre ellas, es posible obtener el primer espectro Raman puro de la fase ϵ -Fe₂O₃. Se calcula la posición de los diferentes modos detectados para los dos polimorfos y se llevan a cabo dos tipos de experimentos Raman.

En el primero de ellos se estudia la evolución del espectro Raman en función de la potencia del láser incidente desde 0.2 hasta 30 mW en una misma micropartícula de ϵ -Fe₂O₃. Según aumenta la potencia, se eleva la temperatura de la misma induciéndose una transformación estructural a la fase hematita a partir de 3.2 mW. Esta transformación estructural no es reversible y se detecta a potencias superiores una modificación morfológica relacionada con la fase hematita irradiada. En el segundo experimento se investiga la evolución del espectro Raman en función de la temperatura comprendida entre 80 y 600 K realizado para una micropartícula y un agregado de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃. Se observa la transición de Curie en ambos casos y se indexa el modo *M31* como 2° magnón por poseer un comportamiento contrario al resto de los modos vibracionales. Es decir, un desplazamiento hacia frecuencias mayores y un aumento de su intensidad al atravesar la transición de Curie. Esta interacción colectiva de los magnones persiste incluso en la región paramagnética pasándose a llamar paramagnón. A bajas temperaturas, se observan indicios de la transición magnética inconmensurable localizada alrededor de 130 K en los modos puramente vibracionales, evidenciado con mayor intensidad en el modo *M1*. Este régimen de temperaturas donde ϵ -Fe₂O₃ posee un orden magnético de largo alcance parece no tener una contribución detectable en el 2° magnón.

Este mismo experimento se lleva a cabo también sobre una micropartícula de hematita, donde, gracias al comportamiento del 2° magnón, se detecta la transición de Morin aproximadamente a 300 K. A pesar de tratarse una transición con un ligero reordenamiento de espines para colocarse perfectamente de manera antiparalela, los efectos observados en el 2° magnón son muy notables en comparación con los resultados obtenidos para la fase ϵ -Fe₂O₃.

4.5. Referencias del capítulo IV

- [1] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 1–11 (2015)
- [2] Namai A., Sakurai S. and Ohkoshi S-I. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of ϵ -Ga^{III}_x Fe^{III}_{2-x}O₃ nanorods, *Journal of Applied Physics* **105**, 07B516 (2009)
- [3] Tucek J., Zboril R., Namai A. and Ohkoshi S-I. ϵ -Fe₂O₃: an advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling, *Chemistry of Materials* **22**, 6483–6505 (2010)
- [4] Namai A. and Ohkoshi S-I., High-frequency millimeter wave absorber composed of a new series of iron oxide nanomagnets, *Advanced Trends in Wireless Communications*, vol 3. edited by Khatib M., InTech, 493-504 (2011)
- [5] Yoshikiyo M., Namai A. and Ohkoshi S-I., Unusual temperature dependence of zero-field ferromagnetic resonance in millimeter wave region on Al-substituted ϵ -Fe₂O₃, *Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications*. edited by Yaln O, InTech, 195-210 (2013)
- [6] Kusano Y., Fujii T., Takada J., Fukuhara M., Doi A., Ikeda Y. and Takano M., Epitaxial growth of ϵ -Fe₂O₃ on mullite found through studies on a traditional japanese stoneware, *Chemistry of Materials* **20**, 151–156 (2008)
- [7] Medeghini L., Mignardi S., De Vito C., Bersani D., Lottici P. P., Turetta M, Costantini J., Bacchini E., and Sala M., The key role of micro-Raman spectroscopy in the study of ancient pottery: the case of pre-classical Jordanian ceramics from the archaeological site of Khirbet al-Batrawy, *European Journal of Mineralogy* **25**, 881–893 (2013)
- [8] Zboril R., Mashlan M. and Petridis D. Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications, *Chemistry of Materials* **14**, 969–982 (2002)
- [9] Lopez-Sanchez J., Serrano A., del Campo A., Abuin M., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ϵ -Fe₂O₃ micro- and nanoparticles, *Chemistry of Materials* **28**, 511–518 (2016)
- [10] Jubb A. M. and Allen H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2**, 2804–2812 (2010)
- [11] Kelm K. and Mader W., Synthesis and structural analysis of ϵ -Fe₂O₃, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **631**, 2383–2389 (2005)
- [12] Wolska E. and Schwertmann U., Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite, *Zeitschrift Für Kristallographie* **189**, 223–237 (1989)

- [13] Lopez-Sanchez J., Munoz-Noval A., Serrano A., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Perez L., Carmona N. and Rodriguez de la Fuente O., Growth, structure and magnetism of ϵ - Fe_2O_3 in nanoparticle form, *RSC Advances* **6**, 46380 (2016)
- [14] Bersani D., Lottici P. P. and Montenero A., Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses, *Journal of Raman Spectroscopy* **30**, 355–60 (1990)
- [15] Cao H., Wang G., Zhang L., Liang Y., Zhang S. and Zhang X., Shape and magnetic properties of single-crystalline hematite (α - Fe_2O_3) nanocrystals, *ChemPhysChem* **7**, 1897–1901(2006)
- [16] Martin T. P., Merlin R., Huffman D. R. and Cardona M., Resonant two magnon Raman scattering in α - Fe_2O_3 , *Solid State Communications* **22**, 565–567 (1977)
- [17] Springer award thesis: Serrano A., *Modified Au-based nanomaterials studied by surface plasmon resonance spectroscopy* (2015)
- [18] Owens F. J. and Orosz J., Effect of nanosizing on lattice and magnon modes of hematite, *Solid State Communications* **138**, 95–98 (2006)
- [19] Kroumova E., Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S., Wondratschek H., Bilbao Crystallographic Server: useful databases and tools for phase-transition studies, *Phase transitions* **76**, 155–170 (2003)
- [20] MacHala L., Tucek J and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: a review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [21] Mukherjee S., Garg A. and Gupta R., Probing magnetoelastic coupling and structural changes in magnetoelectric gallium ferrite, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 445403 (2011)
- [22] Dejoie C., Sciau P., Li W., Noe L., Mehta A., Chen K., Luo H., Kunz M., Tamura N. and Liu Z., Learning from the past: Rare ϵ - Fe_2O_3 in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares. *Scientific Reports* **4**, 4941 (2014)
- [23] Arora A. K., Rajalakshmi M. and Ravindran T. R., Phonon confinement in nanostructured materials, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **8**, 499–512 (2004)
- [24] Gupta S. K. and Jha P. K., Modified phonon confinement model for size dependent Raman shift and linewidth of silicon nanocrystals, *Solid State Communications* **149**, 1989–1992 (2009)
- [25] Fernandez-Garcia M and Rodriguez J. A., Metal oxide nanoparticles. Nanomaterials: inorganic and bioinorganic perspectives, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley VCH, (2009)
- [26] Bertheville B., Bill H. and Hagemann H., Experimental Raman scattering investigation of phonon anharmonicity effects in Li_2S , *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 2155–2169 (1999)
- [27] Tronc E., Jolivet J. P. and Livage J., Mössbauer investigation of the $\gamma \rightarrow \alpha$ - Fe_2O_3 transformation in small particles, *Hyperfine Interactions* **54**, 737–740 (1990)

- [28] Lopez-Sanchez J., McIntosh G., Osete M. L., del Campo A., Villalain J. J., Perez L., Kovacheva M. and Rodriguez de la Fuente O., Epsilon iron oxide: origin of the high coercivity stable low Curie temperature magnetic phase found in heated archeological materials, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **18**, 2646-2656 (2017)
- [29] Renninger M., “Umweganregung”, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen, *Zeitschrift Fur Physik* **106**, 141–176 (1937)
- [30] Ladd M. F. C. and Palmer R. A., *Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography*, Springer Science & Business Media (2012)
- [31] Ludwig Reimer H. K., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, Springer Science & Business Media (2008)
- [32] Postmus C., Ferraro J. R. and Mitra S. S., Pressure dependence of infrared eigenfrequencies of KCl and KBr, *Physical Review* **174**, 983–987 (1968)
- [33] Late D. J., Shirodkar S. N., Waghmare U. V., Dravid V. P. and Rao C. N. R., Thermal expansion, anharmonicity and temperature-dependent Raman spectra of single- and few-layer MoSe₂ and WSe₂, *ChemPhysChem* **15**, 1592–1598 (2014)
- [34] Massey M. J., Baier U., Merlin R., Weber W. H., Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of α -Fe₂O₃: identification of two-magnon scattering *Physical Review B* **41**, 7822–7827 (1990)
- [35] Kumar P., Bera A., Muthu D. V. S., Shirodkar S. N., Saha R., Shireen A., Sundaresan A., Waghmare U. V., Sood A. K. and Rao C. N. R., Coupled phonons, magnetic excitations, and ferroelectricity in AlFeO₃: Raman and first-principles studies, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **85**, 1–6 (2012)
- [36] Ramirez M. O., Kumar A., Denev S. A., Chu Y. H., Seidel J., Martin L. W., Yang S-Y., Rai R. C., Xue X. S., Ihlefeld J. F., Podraza N. J., Saiz E., Lee S., Klug J., Cheong S. W., Bedzyk M. J., Auciello O., Schlom D. G., Orenstein J., Ramesh R., Musfeldt J. L., Litvinchuk A. P. and Gopalan V., Spin-charge-lattice coupling through resonant multimagnon excitations in multiferroic BiFeO₃, *Applied Physics Letters* **94**, 92–95 (2009)
- [37] Fleury P. A. and Loudon R., Scattering of light by one- and two-magnon excitations, *Physical Review* **166**, 514–530 (1968)
- [38] Moriya T., Theory of light scattering by magnetic crystals, *Journal of the Physical Society of Japan* **23**, 490-500 (1967)
- [39] Willes H. and Weber R. M., *Raman Scattering in Materials Science*, Springer Science & Business Media (2013)
- [40] Gich M., Frontera C., Roig A., Taboada E., Molins E., Rechenberg H. R., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., Ritter C., Hardy V., Sort J., Skumryev V. and Nogues J., High- and low-temperature crystal and magnetic structures of ϵ -Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties, *Chemistry of Materials* **3**, 3889–3897 (2006)

[41] Hajiyeu P., Cong C., Qiu C. and Yu T., Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe₂, *Scientific Reports* **3**, 2593 (2013)

Capítulo V

5. Síntesis de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ embebidas en películas delgadas de sílice sobre Si(100) empleando glicerol

5.1. Introducción al capítulo V

A lo largo de este capítulo se detalla la síntesis química de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ que se encuentran embebidas en una matriz de sílice formando una película continua, homogénea y compacta mediante un proceso sol-gel en medio ácido. En este caso, la receta diseñada tiene como objetivo alcanzar el 100% de pureza de este polimorfo depositado sobre un sustrato de Si(100). La probabilidad de encontrar hematita es mucho más alta cuanto mayor sea el tamaño de la micela precursora [1,2]. Por tanto, se piensa en un polialcohol de cadena corta de carbonos rico en grupos hidroxilo como es el glicerol, para que rodee esta micela precursora con las menores dimensiones posibles y a su vez se forme un recubrimiento continuo y homogéneo [3,4]. Una vez alcanzadas las condiciones óptimas de síntesis, se hace un estudio de las películas con la temperatura desde que desaparecen los compuestos orgánicos, pasando por la formación de ϵ -Fe₂O₃ y la futura transformación en la fase más estable a altas

temperaturas, es decir, la fase hematita. Para llevar a cabo el seguimiento de la formación y crecimiento de este polimorfo se preparan muestras con tratamientos de densificación entre 300 y 1200 °C y se caracterizan con técnicas estructurales como son CRM, TEM, XAS, XRD y Mössbauer. Con estas medidas se observa que es necesario añadir una caracterización magnética, ya que existen grandes similitudes entre los resultados estructurales logrados que, por sí solos, no son concluyentes. A 960 °C se demuestra que ésta es la temperatura barrera en la que se asegura que el 100% de contenido nominal es fase ε -Fe₂O₃ (calculado mediante análisis de los datos Mössbauer en condiciones de reflexión).

Dadas las características de estas muestras se procede a hacer un estudio estructural a baja temperatura para seguir la transición que sufren a las partículas de ε -Fe₂O₃ cuando pasan a un estado magnético inconmensurado mediante análisis en la zona EXAFS. Esta transición de segundo orden no es estructural pero sí está soportada por ligeras distorsiones en algunas posiciones férricas evidenciando la existencia de un acoplo magneto-elástico durante la transición. Todo esto se consigue analizando las desviaciones de las posiciones catiónicas y calculando el factor de Debye-Waller (DWF, del inglés *Debye-Waller factor*) en función de la temperatura para cada espectro XAS tomado en condiciones de fluorescencia.

5.2. Nanopartículas de ε -Fe₂O₃ crecidas por sol-gel en película delgada usando glicerol como agente estérico

5.2.1. Preparación y síntesis de las muestras

Esta ruta sintética, en la que se añade glicerol, se concibe para comprender las diferentes etapas por las que atraviesa la micela precursora de óxido de hierro desde sus primeras cristalizaciones formando oxihidróxidos de hierro hasta la obtención de la fase ε -Fe₂O₃. La elección de la adición de glicerol viene motivada por tres razones principales. La primera reside en que el surfactante empleado por excelencia en la literatura científica es el CTAB [5–10] y no se conocen los efectos que podría tener el empleo de otras sustancias. En la bibliografía consultada se tienen relativamente bien estudiados los mecanismos de formación y los compuestos formados previamente a la

fase ε -Fe₂O₃. Generalmente, se sigue una ruta sol-gel en un medio básico y se forman, a bajas temperaturas de tratamiento ($250\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), nanopartículas de ferrihidrita y maguemitita. Entre $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ coexisten las fases γ - y ε -Fe₂O₃, y desde $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ se encuentra ε -Fe₂O₃ como fase única. A partir de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ la fase predominante es hematita [11]. La formación de las diferentes fases de oxihidróxidos y óxidos de hierro en función de la temperatura depende drásticamente de la relación molar entre Fe:Si, de los precursores empleados y de la adición de surfactantes u otros elementos orgánicos que actúen en contra de la agregación entre micelas. La segunda razón consiste en el empleo de un polialcohol como es el glicerol para que actúe de forma estérica sobre la micela impidiendo o retrasando que reaccione químicamente con otros compuestos orgánicos, a la vez que se consiguen recubrimientos continuos, planos y homogéneos sobre sustratos de silicio comerciales. Por último, el glicerol sólo posee átomos de carbono e hidrógeno en su estructura que se eliminan con facilidad al aumentar la temperatura.

En comparación con el capítulo anterior, en este trabajo se pretende seguir la formación y evolución de la micela precursora de óxido de hierro en función de la temperatura y estudiar su rango de estabilidad. La síntesis se lleva a cabo partiendo de una disolución de etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, *Panreac*) que actúa como disolvente de las sales de nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *Sigma-Aldrich* >98%) y nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, *Sigma-Aldrich* >98%), con una relación molar de 1:0.002 respectivamente (Figura 5.1i). Nuevamente, el pH del sol se encuentra próximo a la unidad comenzando los procesos de hidrólisis y policondensación de las micelas precursoras de óxido de hierro. A estos procesos químicos se le suman los correspondientes a la formación de la matriz de sílice cuando se añade el TEOS gota a gota con una relación molar Fe:Si de 1:1. Una vez alcanzada una disolución homogénea se añade gota a gota glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, *Sigma-Aldrich* >99%) con una relación molar con respecto al TEOS de 1.5. Es muy importante añadir gota a gota tanto el TEOS como el glicerol para facilitar la homogeneización del sol, es decir la formación óptima e igualitaria de los ácidos silícicos que se forman después de los primeros pasos de hidrólisis y policondensación, y de las micelas precursoras de óxido de hierro. Todas estas etapas se llevan a cabo bajo la presencia de ácido nítrico que actúa como catalizador de las reacciones químicas.

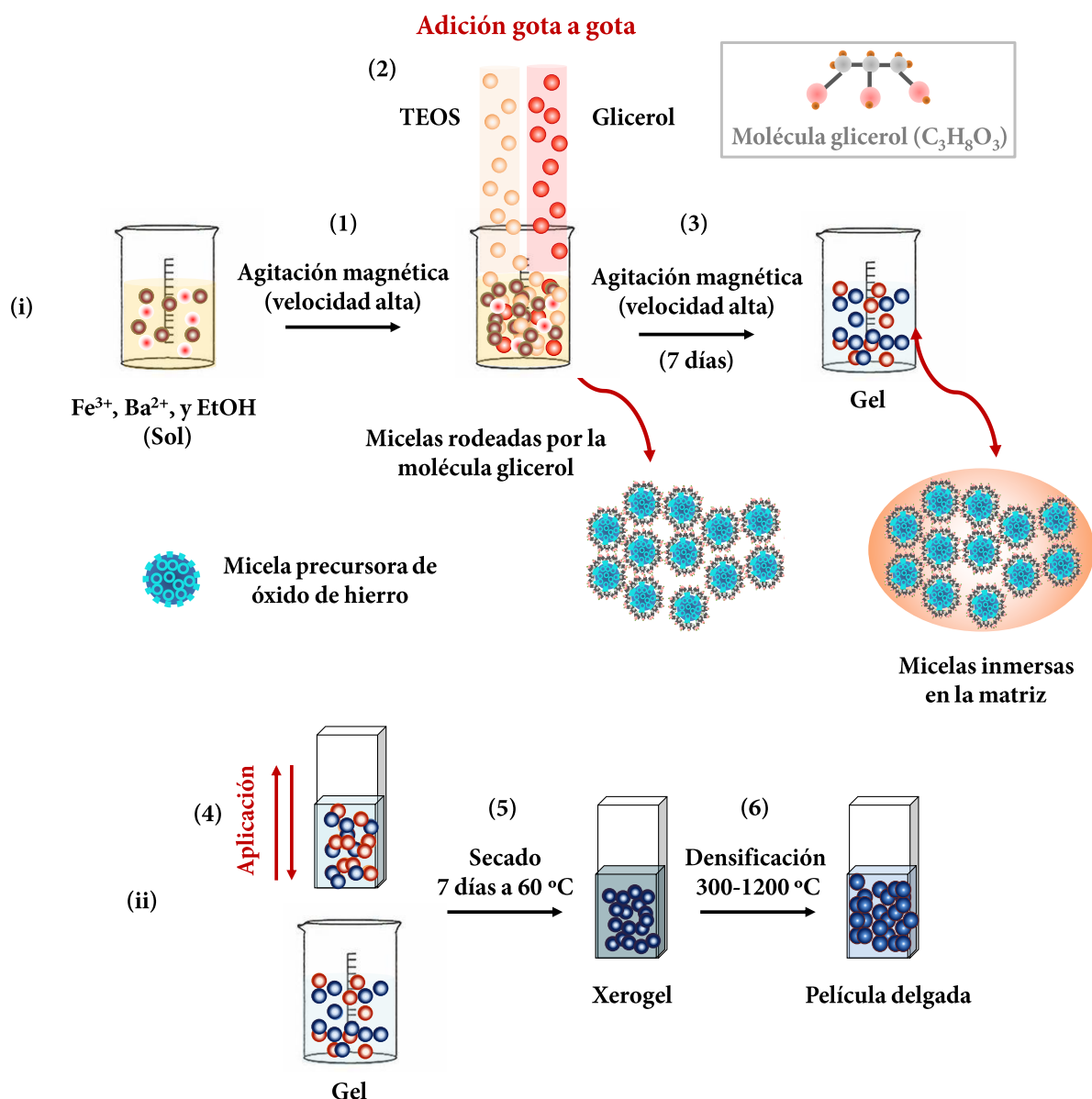


Figura 5.1. Esquema de la fabricación de películas continuas y homogéneas de SiO_2 mesoporosa que contienen nanopartículas de óxido de hierro III añadiendo glicerol y sintetizadas en medio ácido. (i) Primeramente se tienen las micelas precursoras de óxido de hierro en una disolución alcohólica (1). Después de agitarse magnéticamente a velocidad vigorosa se añade el TEOS gota a gota y los procesos de hidrólisis-policondensación comienzan (2). Transcurridos 15 min donde la disolución es homogénea, se añade el glicerol gota a gota también (2). Después de 7 días de agitación (3), (ii) se realizan los recubrimientos de la disolución resultante sobre Si(100) a velocidad constante mediante *dip-coating* (4). Después de secarse los recubrimientos durante 7 días a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5) y se tratan las muestras desde $300\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera deficiente en oxígeno y al aire (6).

La disolución se mantiene agitando magnéticamente durante 7 días con una velocidad vigorosa a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizan recubrimientos del sol sobre obleas de Si(100) mediante *dip-coating* a una velocidad constante (Figura 5.1ii). En este caso se opta por mantener la disolución agitando durante 7 días para mejorar la distribución del tamaño de partículas (que sea lo más estrecha posible) y que los procesos de hidrólisis-policondensación se completen formando un gel lo más homogéneo posible. Después de hacer los recubrimientos se procede al secado de los mismos en una estufa a 60 °C durante 7 días. A continuación, se realizan tratamientos de densificación entre 300-1200 °C donde se forman las películas compuestas por sílice amorfa mesoporosa donde están inmersas las nanopartículas de oxihidróxido y óxido de hierro.

5.2.2. Caracterización estructural y magnética de las películas que contienen partículas de ϵ -Fe₂O₃

5.2.2.1. CRM, SEM y XRD

En estas muestras preparadas con glicerol se realiza un tratamiento de densificación tomando como referencia los resultados obtenidos en el capítulo anterior en los que se aprecia la presencia de la fase ϵ -Fe₂O₃ a 960 °C. Como el objetivo es el estudio de la fase ϵ -Fe₂O₃ desde su formación y su estabilidad en función de la temperatura, se sigue la misma estrategia que en el capítulo anterior, realizando los tratamientos al aire y con la película introducida en un recipiente de grafito. Las Figuras 5.2a y 5.2c son micrografías ópticas donde se muestra la morfología de las películas en ambos casos. Tanto en la película tratada en una atmósfera reductora como al aire se observa un recubrimiento homogéneo y continuo con una mayor granulación en el caso del recipiente de grafito. En los dos casos, aparecen pequeñas grietas producidas durante el tratamiento de densificación que son causadas debido a la reducción de la energía superficial de la muestra, por diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica entre sustrato-película y/o imperfecciones del sustrato. Se realizan varios microescanes en el plano XY mediante CRM en diferentes zonas para conocer la composición de las muestras así como su homogeneidad.

En la Figura 5.2b se ilustra el mapa correspondiente al recubrimiento tratado al aire en el que se diferencia la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como compuesto mayoritario. Por el contrario, en el caso del recipiente de grafito (Figura 5.2d), parece que queda evidenciado el efecto de la atmósfera reductora al detectarse una mayor granulación superficial que podría traducirse en un aumento de la agregación entre partículas o un aumento del tamaño de las mismas. Aquí se distinguen dos señales, una correspondiente a la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y otra a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En la Figura 5.3 se comparan los espectros Raman obtenidos en ambos casos para conocer las diferencias entre ellos.

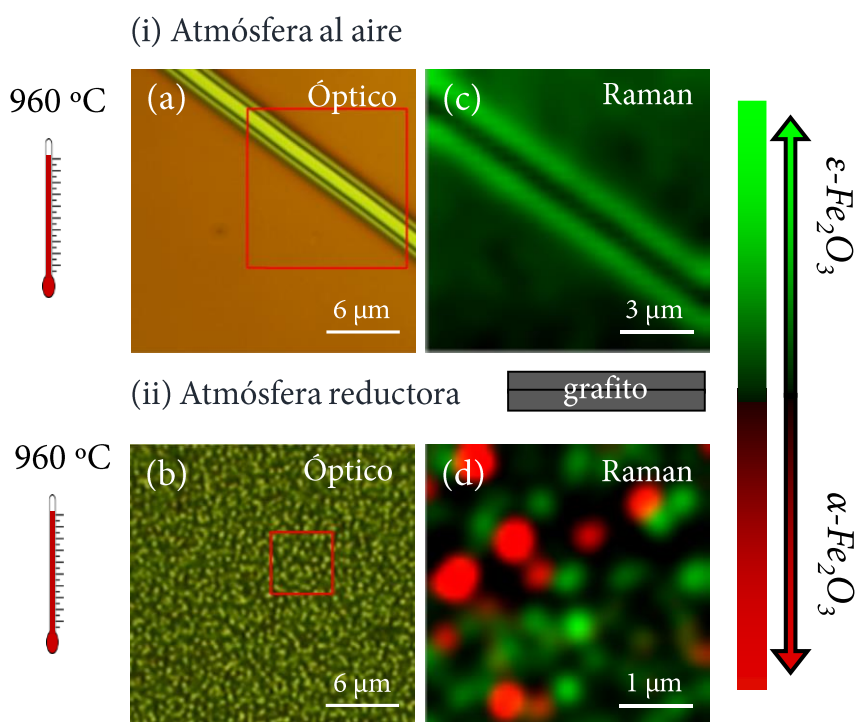


Figura 5.2. Micrografías ópticas de las muestras sintetizadas a 960 °C al aire (a) y en recipiente de grafito (b); Imágenes Raman en el plano XY obtenidas integrando la zona espectral 1204-1356 cm^{-1} (color rojo) y 1398-1566 cm^{-1} (color verde) de las muestras tratadas a 960 °C al aire (c) y en recipiente de grafito (d).

Como se aprecia en la Figura 5.3 existen grandes diferencias entre los espectros Raman tomados en ambos casos aunque se parezcan en su forma. Las bandas que se observan en el espectro de color morado presentan menor intensidad, menor resolución y son más anchas si se comparan con el espectro Raman de color azul. La intensidad de las bandas se relaciona con una menor cantidad de material ya que la señal Raman es proporcional a la misma [12,13]. De hecho, la señal correspondiente al sustrato de silicio se incrementa de manera notoria en este caso. La menor resolución y ensanchamiento

de los modos se atribuye a la posibilidad de que el tamaño de partícula obtenido en el caso del tratamiento al aire sea mucho menor. Además, se observa un corrimiento hacia mayores frecuencias de las bandas observadas que encaja con los efectos Raman que se observarían con la disminución del tamaño [14]. Dado el grado de homogeneidad composicional de la fase ϵ -Fe₂O₃ obtenido en el caso del tratamiento al aire y la ausencia de modos vibracionales correspondientes a otras fases, se escoge esta muestra para estudiar cómo se comporta el entorno químico de las posiciones férricas en la estructura cristalina de ϵ -Fe₂O₃ a lo largo de la transición magnética incommensurada mediante un experimento XAS a baja temperatura (apartado 5.3).

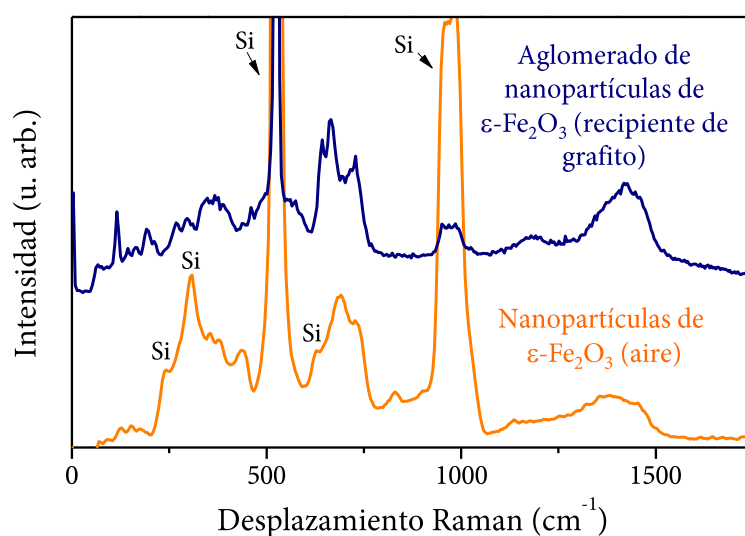


Figura 5.3. Espectros Raman promedio de la fase ϵ -Fe₂O₃ obtenidos de las imágenes de intensidad Raman tomadas en el plano XY (Figura 5.2c-d) de las muestras tratadas al aire (color naranja) y en una atmósfera reductora (color azul).

La rugosidad y la morfología de la película se determina a través de medidas de SEM (Figura 5.4a) y de AFM (Figura 5.4b). Las medidas de AFM se toman en modo *tapping* a temperatura ambiente en diversas zonas para poder obtener una estadística representativa de la muestra. Éstas son muy planas con una rugosidad promedio (RMS, del inglés *root mean square*), de la película de ~ 0.58 nm. Parece que las nanopartículas se encuentran homogéneamente distribuidas a lo largo del recubrimiento. Esto sería una consecuencia directa del empleo del glicerol en la síntesis, ya que se optimiza la forma-tamaño de los poros de la matriz de sílice y se obtienen recubrimientos más homogéneos gracias al aumento de la viscosidad de la disolución precursora [4]. La

distribución de partículas en profundidad se discute más adelante con el análisis de las imágenes de TEM.

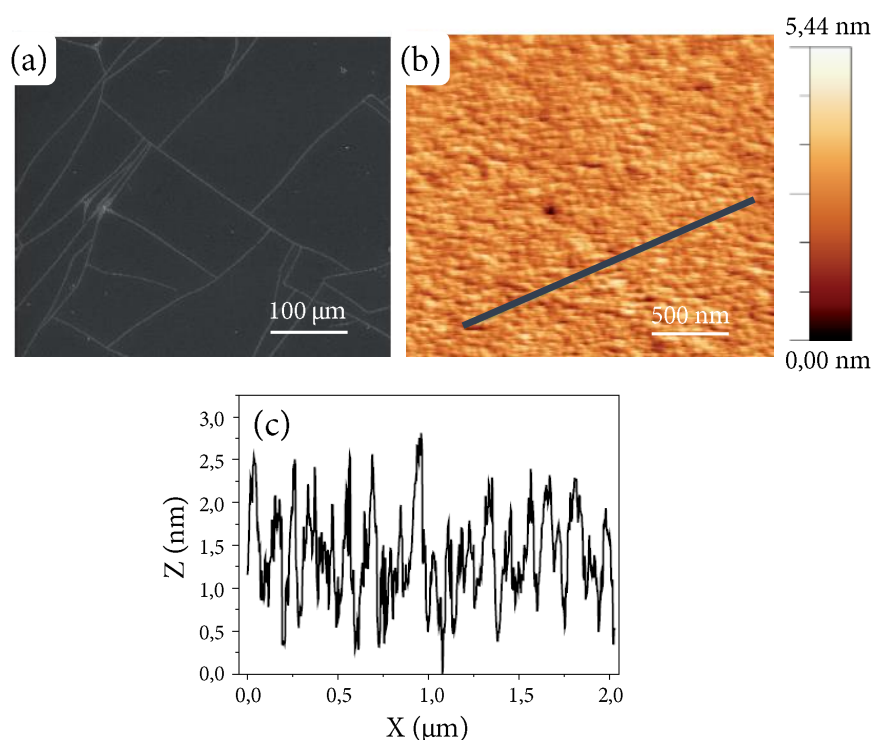


Figura 5.4. Imágenes de SEM (a) y de AFM (b) de las películas que contienen nanopartículas de óxido de hierro ϵ -Fe₂O₃ embebidas en una matriz de sílice preparadas a 960 °C; (c) Perfil en altura Z correspondiente a la línea de color azul marcada en la Figura (b).

La medida de AFM de la Figura 5.4b se obtiene mediante un *AFM-Nanotech* que posee un piezoeléctrico con un barrido máximo de $8 \times 8 \mu m$. Este microscopio posee una mayor resolución superficial que el acoplado al sistema de CRM. No obstante, este último parte con la ventaja de poder barrer la misma área estudiada previamente combinando así información estructural y composicional (Figuras 5.5a-b). Por tanto, se consideran necesarias las medidas de AFM obtenidas por los dos equipos. Se realizan varios barridos en diferentes zonas de la muestra. En una de ellas se diferencian tres regiones diferentes: la zona fracturada, la frontera de la fractura y la capa continua (Figura 5.5). La única señal Raman recogida en la zona fracturada es característica de la sílice nativa y del silicio del sustrato (Figura 5.5d). No existe otra contribución relacionada con ningún otro polimorfo de óxido de hierro III. En cambio, en la frontera de la fractura se recolecta una señal Raman predominantemente de la fase ϵ -Fe₂O₃ (zonas verdes sombreadas en los espectros de la Figura 5.5d), y se aprecian pequeñas

trazas de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (zonas de color rojo sombreadas en los espectros de la Figura 5.5d).

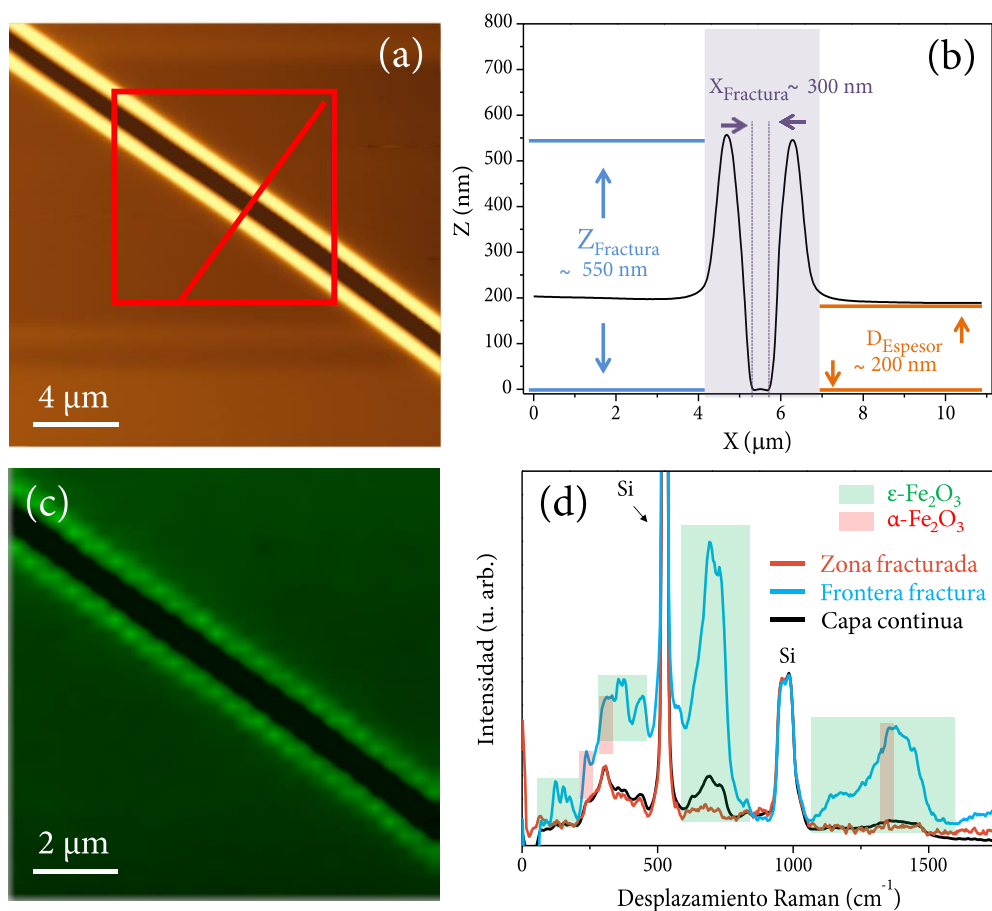


Figura 5.5. (a) Imagen de AFM de la superficie de la muestra tratada a 960 °C. La línea de color rojo indica la zona donde se realiza el perfil de profundidad en Z incluyendo la fractura (Figura (b)). El recuadro de color rojo delimita el área escaneada para la obtención de la imagen de intensidad Raman en el plano XY (Figura (c)); (b) Perfil de profundidad de la línea de color rojo marcada en la Figura (a); (c) Imagen de intensidad Raman en el plano XY del área seleccionada en la Figura (a), adquiriendo espectros Raman cada 200 nm con un tiempo de integración de 2 s. El rango de integración escogido para la obtención de la imagen de intensidad comprende desde 660 cm^{-1} hasta 750 cm^{-1} ; (d) Espectros Raman promedio obtenidos de la imagen de intensidad Raman en el plano XY correspondiente a la zona fracturada, a la frontera de la fractura y a la capa continua. Las zonas sombreadas de colores verde y rojo están relacionadas con los modos Raman correspondientes a las fases $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respectivamente.

El solapamiento de los modos vibracionales de las fases $\alpha\text{-}$ y $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la primera zona de *scattering* Raman tiene lugar entre 230-300 cm^{-1} . Además, los sobretonos del polimorfo $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ localizados en el rango 1050-1650 cm^{-1} se encuentran desplazados hacia la posición de los sobretonos de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]. Esta pequeña contribución

de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se observa en otros trabajos siguiendo otra receta sol-gel [15,16]. En esta zona queda magnificada la intensidad Raman de los modos debido a que se encuentra mayor cantidad de material como consecuencia del levantamiento del recubrimiento en la zona fracturada. Como se observa en el perfil de profundidad realizado sobre la línea roja de la Figura 5.5a, el espesor de la película es de $\sim 200\text{ nm}$, la altura de la fractura es de $\sim 550\text{ nm}$ y la anchura de la misma es de $\sim 300\text{ nm}$ (Figura 5.5b). Justamente en el borde de la fractura hay mayor cantidad de material, se gana en intensidad y se puede obtener mayor información de la composición de la muestra. Eso sí, el hecho de que se detecten trazas de hematita localizada en el borde de la fractura no quiere decir que exista este polimorfo en el resto del recubrimiento. La señal detectada de esta fase es muy pequeña y está intensificada por la longitud de onda del láser incidente [13]. El hecho de considerar o no su contribución de manera global en la muestra viene dado por la caracterización llevada a cabo por otras técnicas como se examina más adelante. Por último, el espectro Raman promedio obtenido de las regiones continuas examinadas desvela que el único polimorfo existente en esta zona es $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15] (bajo el límite de resolución de la técnica, Figura 5.5c). La baja intensidad recogida se considera razonable teniendo en cuenta el espesor de la película ($\sim 200\text{ nm}$) y el tamaño promedio de las nanopartículas. Antes de seguir con esta caracterización, se realizan medidas de XRD para obtener información estructural procedente de la muestra global y calcular el dominio cristalino de las partículas de las cuales es dependiente la forma del espectro Raman.

Las medidas de XRD se llevan a cabo en incidencia rasante para ser más sensibles a la superficie de la muestra (Figura 5.6). Se prueban varios ángulos de incidencia ω ya que, en principio, no se conoce el más óptimo para este tipo de muestra. La Figura 5.6 muestra el patrón de XRD obtenido después de aplicar el recubrimiento sobre sustratos de Si(100) (patrón XRD inferior de color negro), y después de realizar el tratamiento de densificación a $960\text{ }^\circ\text{C}$ (patrón XRD superior de color azul). Atendiendo a este último se detecta señal de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ policristalina [17], la contribución del sustrato de Si(100) y un abombamiento pronunciado localizado a bajos ángulos. El origen de este hombro amorfo se atribuye a la sílice amorfa de la matriz donde están embebidas las nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15,18].

El polimorfo ε -Fe₂O₃ es metaestable y difícil de sintetizar como compuesto único en la muestra. Como se avanza en los anteriores capítulos, aparece acompañado comúnmente de otras fases más estables como son maguemita y/o hematita, siendo esta última la fase coexistente más frecuente [2]. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que existan fases minoritarias en la película debido a la relación señal/ruido de los datos de XRD experimentales. Estos patrones de XRD se toman con un paso de 0.015° , con un tiempo de integración de 14 s y una duración aproximada del barrido de unas 12 h . Por tanto, resulta complicado alcanzar una mejor relación señal/ruido. Las reflexiones características de la fase ε -Fe₂O₃ son anchas probablemente porque estas partículas se encuentran en la escala nanométrica. El tamaño de dominio cristalino (tamaño de partícula en este caso) se calcula mediante la relación de Scherrer teniendo en cuenta un factor de forma de 0.94 y asumiendo que las nanopartículas poseen forma esférica. El valor obtenido es de $\sim 12\text{ nm}$ y se consideran partículas magnéticas en la región de monodominio contemplando los tamaños alcanzados en otros trabajos [19], distribuidas con una orientación no preferente.

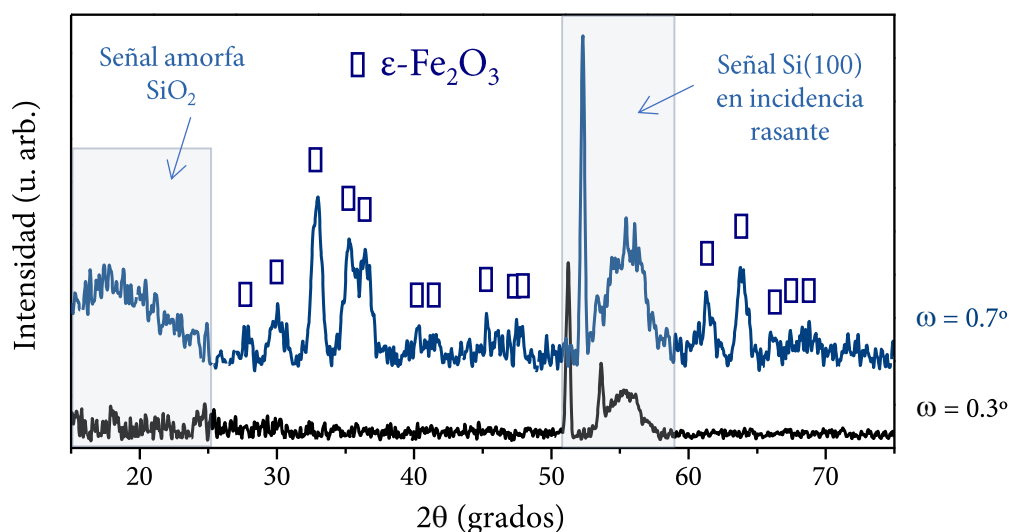


Figura 5.6. Patrón de XRD de un sustrato de Si(100) (patrón inferior) y de una película sol-gel sintetizada a 960°C (patrón superior). Los máximos de difracción característicos de la fase ε -Fe₂O₃ quedan identificados y se indican con rectángulos abiertos de color azul [17]. Las zonas rosas sombreadas corresponden a la señal obtenida de la sílice amorfa y del sustrato Si(100) en condiciones de incidencia rasante con ángulos de incidencia $\omega=0.3$ y 0.7° .

Teniendo en cuenta el tamaño de partícula de $\sim 12\text{ nm}$ se pueden comparar los espectros Raman promedio calculados en las diferentes regiones con los obtenidos en el

capítulo tercero del polvo de nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tamaño de partícula promedio de $\sim 17\text{ nm}$ (Figura 5.7).

Por otro lado, los espectros Raman de color rojo y verde de la Figura 5.7 corresponden respectivamente a la fase α - y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de las muestras en polvo crecidas en el capítulo III. Si se compara el espectro de color negro correspondiente a la capa continua obtenida en esta última síntesis, se aprecia que son similares, a excepción de la señal Raman procedente de la sílice y del silicio de la oblea. No se detectan desplazamientos en las posiciones ni ensanchamientos de los modos Raman. Por tanto, se concluye que no existen grandes diferencias para los tamaños de partícula analizados entre las distintas muestras.

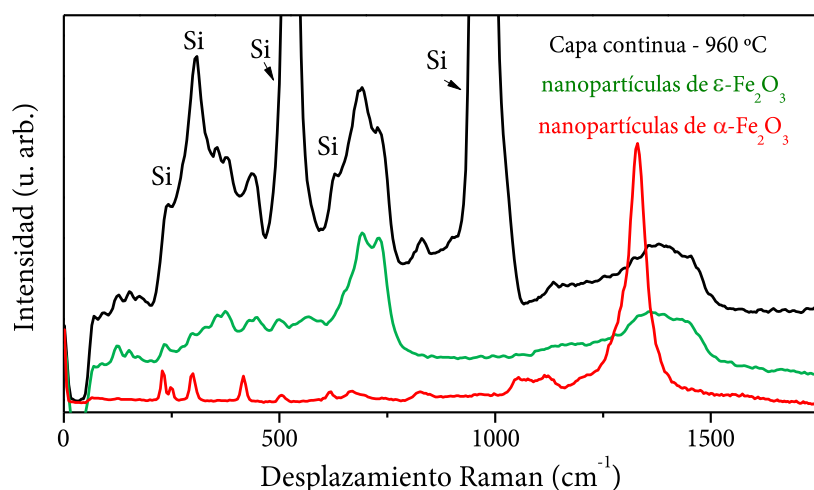


Figura 5.7. Espectros Raman promedio de aglomerados de nanopartículas ricos en fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color rojo), en fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color verde) de las muestras crecidas en forma de polvo [15] y de la capa continua de la muestra crecida a 960 °C (color negro).

5.2.2.2. HRTEM

La distribución del tamaño de partículas a lo largo de la película y del espesor se examina mediante medidas de transmisión electrónica anulares de alto ángulo en campo oscuro (HAADF del inglés, *high angle annular dark field*). En la Figura 5.8a se observa que la muestra es compacta con una gran densidad de nanopartículas empaquetadas en sílice. Este tipo de medidas son muy sensibles al contraste del número atómico Z , donde se aprecia claramente la matriz de sílice y las nanopartículas de óxido de hierro (las zonas más claras corresponden al hierro). La imagen de HAADF de la

Figura 5.8a ilustra en color amarillo la zona donde se realiza el perfil de intensidades de las nanopartículas para aportar una idea de su tamaño.

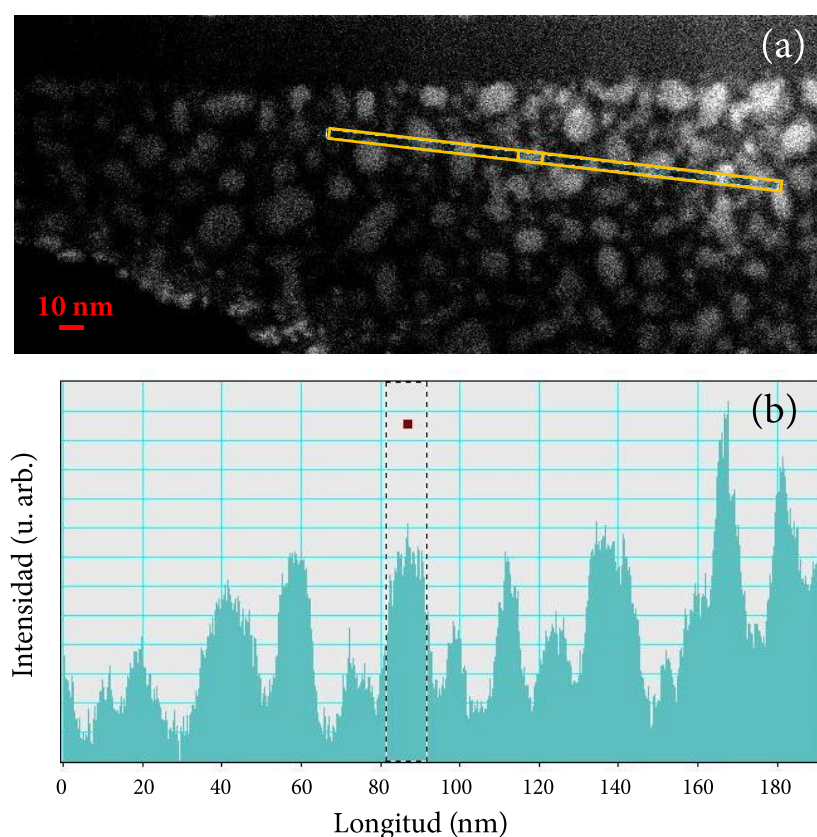


Figura 5.8. (a) Imagen de HAADF y (b) perfil de intensidades en el corte transversal marcado por el área recuadrada de color amarillo. En el centro de la representación del perfil se detalla el tamaño de una nanopartícula de $\sim 12 \text{ nm}$ a modo de ejemplo.

Resulta complicado presentar una distribución del tamaño de partículas de manera correcta ya que éstas se pueden confundir con el fondo dificultando la obtención real de sus dimensiones. De hecho, parece que las partículas más cercanas a la superficie son de mayor tamaño, pero la densidad de éstas es muy elevada y dificulta su medición. Por tanto, se toman varios perfiles de intensidad a modo de “estadística” y se establece que los diámetros encontrados se encuentran comprendidos entre 7 y 15 nm. Si se atiende ahora al tamaño promedio obtenido mediante la relación de Scherrer de $\sim 12 \text{ nm}$, se puede concluir que la distribución del tamaño de partículas es relativamente estrecho.

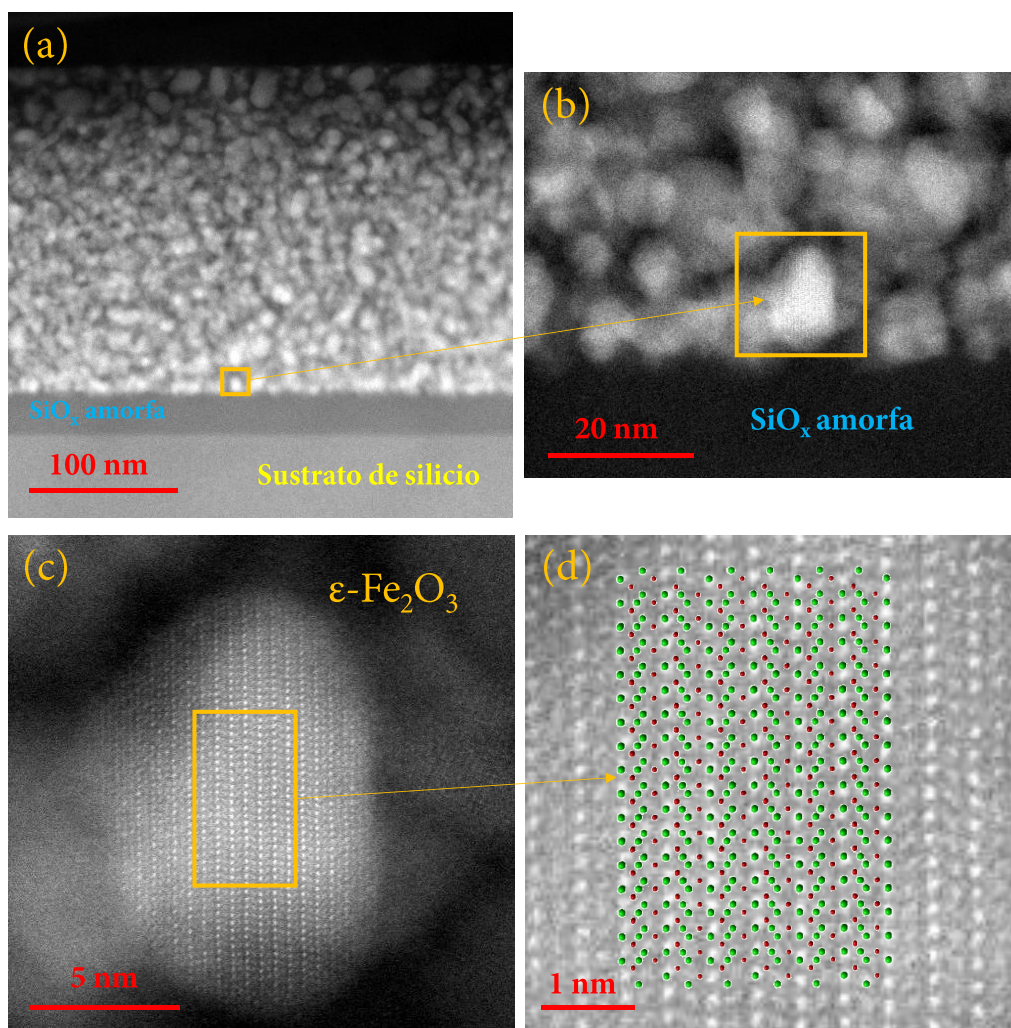


Figura 5.9. (a) Imagen de HAADF de baja magnificación de las nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ embebidas en la matriz de sílice; Imágenes HAADF: (b) del área delimitada de color amarillo en la Figura (a), (c) nanopartícula de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ orientada a lo largo del plano cristallino [101]; (d) magnificación de la zona rectangular de color amarillo donde están superimpuestos algunos iones Fe^{3+} (color verde) y O^{2-} (color rojo) (por simplicidad).

Una conclusión directa que se desprende asimismo del análisis de esta nanopartícula es que para la formación de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no se requiere que la partícula esté en exposición directa con el oxígeno de la atmósfera durante el tratamiento térmico. La matriz de sílice es suficientemente porosa como para aportar el oxígeno necesario. Por otro lado, este sistema permite también realizar medidas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS del inglés, *electron energy loss spectroscopy*). Un espectro de EELS recolectado específicamente sobre una nanopartícula proporcionaría información acerca del estado de oxidación formal del óxido de hierro. Los bordes de absorción (*white-lines*) L_2 y L_3 del hierro surgen de la excitación de los electrones del

núcleo que se encuentran en los orbitales $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ hasta los estados electrónicos no ocupados de los orbitales d cerca del nivel de Fermi (transiciones dipolares) y las intensidades de los bordes de absorción representan la densidad de estados de los orbitales $3d$ no ocupados [20]. Si se relaciona el valor de la integral de las bandas de los bordes de absorción L_3 y L_2 del hierro, se puede obtener una relación para conocer el estado de oxidación formal. En condiciones óptimas, el óxido de hierro III posee un valor de 4.5. Haciendo un barrido *in-situ* de intensidad realizado específicamente sobre una nanopartícula (Figura 5.10a), se permite directamente obtener la relación entre los bordes de absorción L_3 y L_2 del hierro (Figura 5.10b) y K del oxígeno (Figura 5.10c).

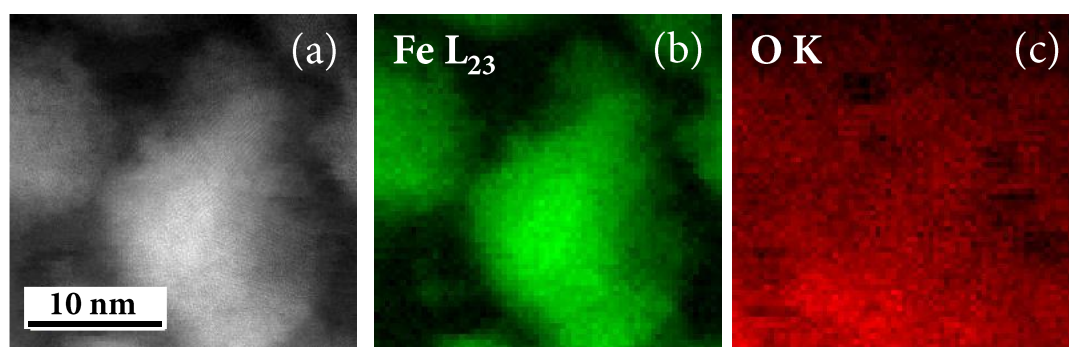


Figura 5.10. (a) Imagen de ADF de una nanopartícula de óxido de hierro; Mapa de intensidad de los bordes de absorción L_{23} del hierro (b) y del borde K del oxígeno (c).

Del borde de absorción L_{23} del hierro se desprende que la localización del hierro sigue el contorno de la nanopartícula representada en la Figura 5.10a. En cambio, el borde K del oxígeno muestra como éste está repartido tanto en el interior de la partícula como en la matriz de sílice, como era de esperar (Figura 5.10c). Si ahora se representa el valor de la relación de las áreas bajo los bordes de absorción L_{23} del hierro (Figura 5.11b) se deduce que existe un buen grado de homogeneidad en el estado de oxidación formal de la nanopartícula. Solamente se reduce su valor de oxigenación ligeramente en las fronteras de la misma que está en íntimo contacto con la matriz quedando patente la interacción con la sílice. Este mismo análisis se realiza para diversas nanopartículas obteniendo los mismos resultados del estado de oxidación formal.

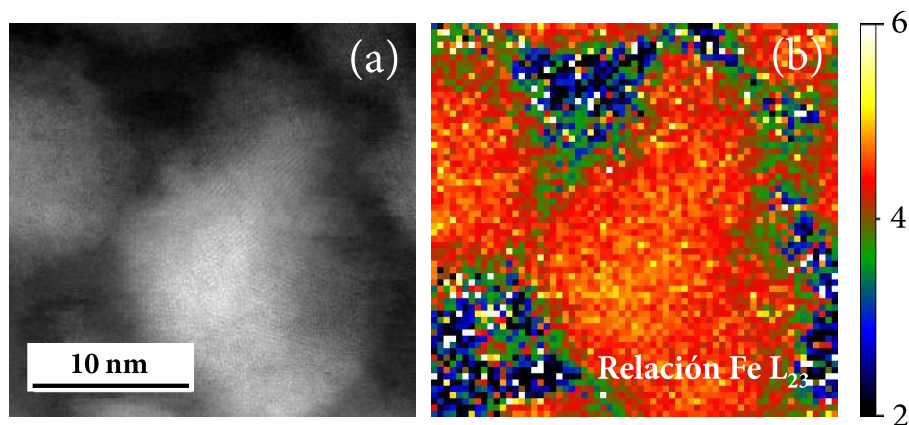


Figura 5.11. (a) Imagen de ADF de una nanopartícula de óxido de hierro; (b) Imagen de intensidad relativa entre los bordes de absorción L_{23} del hierro. El valor correspondiente al óxido de hierro III es 4.5.

5.2.2.3. Espectroscopía Mössbauer y SQUID

Una vez conocida la distribución del tamaño de partícula se obtiene el porcentaje nominal de la fase ε - Fe_2O_3 presente en la muestra mediante medidas ICEMS. El número de cuentas se ve muy reducido al ser medidas en condiciones de reflexión y se obtiene información típicamente de los primeros $\sim 50 \text{ nm}$ de espesor de la muestra. Normalmente, cuando se alcanzan las 500.000 cuentas se considera que el espectro Mössbauer obtenido no va a mejorar la relación señal/ruido por estadística. En este tipo de muestras con un espesor de $\sim 200 \text{ nm}$ donde el contenido total en hierro es del 4%, este número de cuentas se alcanza en unas 4-5 semanas de medida continua. Por tanto, se trata de medidas muy largas en el tiempo pero con las que se obtiene una gran información estructural de la película.

El porcentaje magnético nominal se calcula integrando el área de la curva correspondiente a los sextetes producidos por efecto Zeeman dependiendo de las posiciones férricas que conforman la estructura cristalina de la fase ε - Fe_2O_3 . Este polimorfo, como ya se detalla en los otros capítulos, posee una estructura compleja con cuatro posiciones férricas distintas. Tres de ellas tienen coordinación octaédrica: una regular (Fe-R_{oc}) y dos distorsionadas ($\text{Fe-D}_{1,2\text{oc}}$). La otra posición posee coordinación tetraédrica (Fe_{te}) (Figura 5.12a) [21]. La Figura 5.12b representa el espectro Mössbauer adquirido a temperatura ambiente en condiciones de reflexión. Todos los desplazamientos isoméricos son calibrados al centroide de un espectro de hierro metálico fase alfa tomado como referencia.

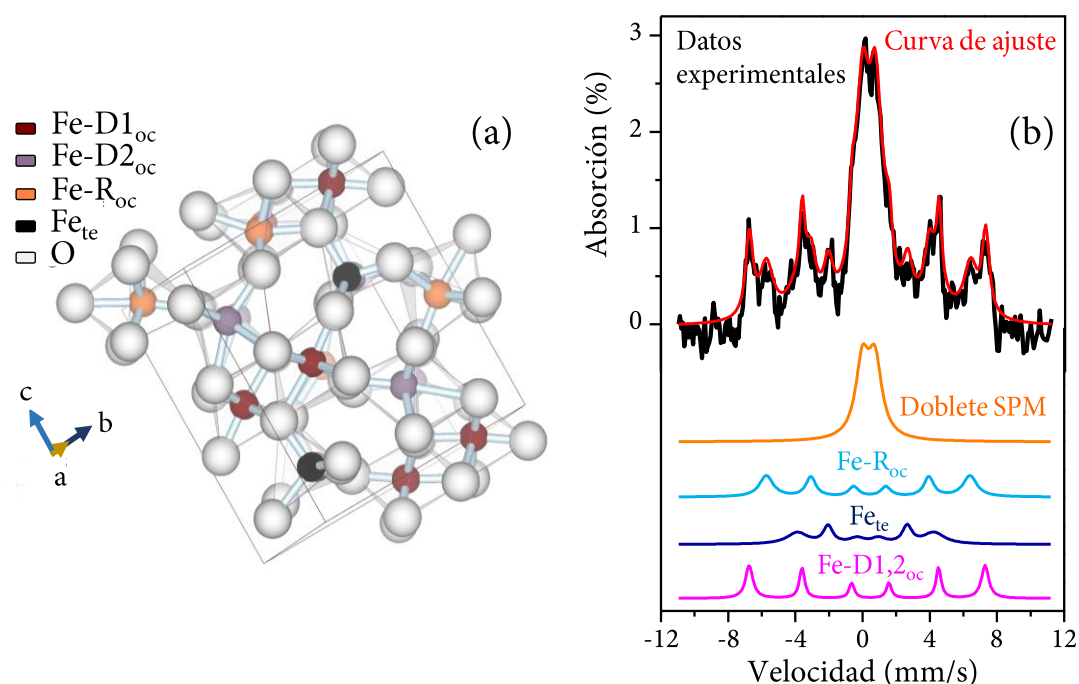


Figura 5.12. (a) Representación esquemática de la estructura cristalina de ϵ - Fe_2O_3 ; (b) Espectro Mössbauer recogido a temperatura ambiente (parte superior). Las diferentes contribuciones magnéticas de la fase ϵ - Fe_2O_3 están ilustradas en la parte inferior de la Figura (b).

Tabla 5.1. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro a temperatura ambiente. δ es el desplazamiento isomérico; Δ es el desdoblamiento cuadrupolar establecido para los dobletes; 2ϵ es el desplazamiento cuadrupolar establecido para los sextetes; H es el campo magnético hiperfino. (SPM, superparamagnético)

	δ (mms ⁻¹)	$\Delta/2\epsilon$ (mms ⁻¹)	H (T)	Área (%)	Asignación
Doblete	0.36	0.75	--	39.5	ϵ - Fe_2O_3 , SPM
Sextete 3	0.24	-0.12	25.2	18.9	
Sextete 2	0.38	-0.10	37.59	23.0	ϵ - Fe_2O_3
Sextete 1	0.37	-0.19	43.53	18.7	

Se distinguen bandas anchas sobre un fondo que afecta a todo el espectro, que concuerda con los tamaños de las nanopartículas antes descritos. Posteriormente se realiza un ajuste lorentziano teniendo en cuenta la forma de las bandas. En la Tabla 5.1 se presentan los parámetros Mössbauer obtenidos. El ajuste lorentziano revela la contribución de un doblete superparamagnético y tres sextetes cuyas posiciones octaédricas y tetraédricas concuerdan con las obtenidas en otros trabajos. Solamente se observan tres sextetes debido a que las posiciones férricas Fe-D1,2_{oc} poseen valores de

estructura hiperfina muy similares y no es posible resolverlos. Por lo tanto, se observa un sextete que ocupa un área doble de lo que se esperaría para uno solamente.

Si se suman las contribuciones de los tres sextetes relacionados con la fase ε -Fe₂O₃, el porcentaje nominal de este polimorfo se encuentra alrededor del 60%. En principio, el porcentaje restante calculado en el doblete superparamagnético puede ser asociado a cualquier óxido de hierro. De hecho, posee unos valores de desplazamiento isomérico ($\delta=0.36 \text{ mm}^{-1}$) y desdoblamiento cuadrupolar ($2\varepsilon=0.75 \text{ mm}^{-1}$), típicos para iones férricos dispuestos en coordinación octaédrica [22]. Como la fase ε -Fe₂O₃ posee iones férricos en tres posiciones octaédricas y una tetraédrica [21], maguemita en una octaédrica y en otra tetraédrica [23], hematita en posiciones octaédricas [24] y ferrihidrita en dos octaédricas y en una tetraédrica [25], desgraciadamente estos datos no son suficientemente esclarecedores. Sin embargo, lo que sí se tiene que tener en cuenta es que si la contribución de estos óxidos fuera importante, se esperaría la presencia de sextetes relacionados con maguemita [23], hematita [24] o ferrihidrita [25]. Consecuentemente, todas las contribuciones del espectro Mössbauer se atribuyen a la fase ε -Fe₂O₃ salvo un pequeño porcentaje que, bajo la sensibilidad de la técnica, se confirma el crecimiento de la muestra monofásica en estas condiciones de síntesis y de tratamiento térmico. No obstante, este pequeño porcentaje podría tener varios orígenes: la primera opción sería la presencia de nanopartículas de hematita, ya que se observan trazas de las mismas en los bordes de las grietas mediante CRM. Por otro lado, si se tienen en cuenta investigaciones de otros autores donde se estudia el crecimiento de ε -Fe₂O₃ en función de la temperatura, se demuestra que maguemita es la fase precursora de ε -Fe₂O₃ y que se encuentra en el régimen superparamagnético al tener un tamaño de partícula menor de 10 nm [11]. Por último, existe la posibilidad de que sean nanopartículas de ferrihidrita, ya que se menciona como precursora de la fase maguemita en varios trabajos [11,26]. Esta última opción es la menos probable porque la temperatura de densificación es demasiado elevada para encontrar ferrihidrita y los tamaños típicos de partículas oscilan entre los 2 y 7 nm [27].

Otro factor importante a tener en cuenta son las condiciones con las que se mide el espectro Mössbauer en reflexión. Los electrones excitados que consiguen atravesar la muestra y ser acelerados gracias a una diferencia de potencial son recogidos por un

detector multicanal. La probabilidad de que éstos provengan de un espesor mayor de 100 nm es prácticamente nula [28]. En nuestras muestras se considera que el espesor es homogéneo composicionalmente apoyado por la caracterización previa realizada por otras técnicas donde no se detecta ningún otro polimorfo. De todas formas, todos estos posibles compuestos que podrían contribuir al doblete superparamagnético o que se encuentran por debajo del límite de resolución de la técnica serían materiales magnéticos que poseen unas transiciones magnéticas bien establecidas en función de la temperatura. Por lo tanto, para comparar y completar este análisis Mössbauer se decide medir un ciclo de histéresis magnético (Figura 5.13a) y de ZFC-FC (Figura 5.14a) con un sistema SQUID. El ciclo de histéresis magnético se obtiene bajo un campo máximo aplicado de 50 kOe y las curvas FC y ZFC son adquiridas desde 5 K hasta 300 K bajo un campo de 50 kOe y 200 Oe respectivamente.

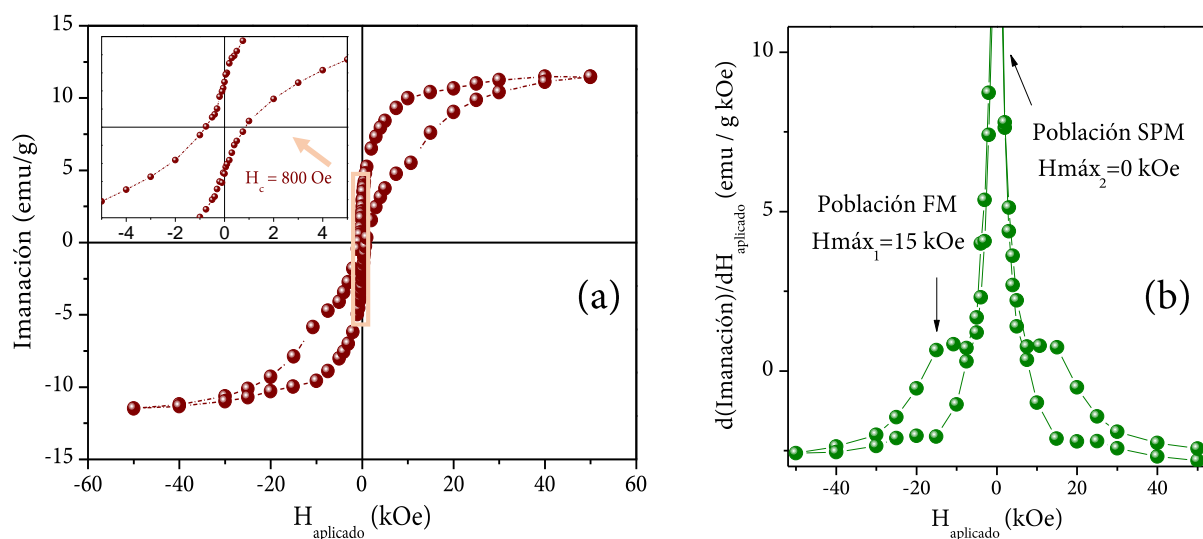


Figura 5.13. (a) Ciclo de histéresis magnético recolectado a 300 K bajo un campo máximo aplicado de 50 kOe . El recuadro de la Figura (a) representa una magnificación del área central; (b) Derivada de la curva imanación con respecto el campo aplicado H para nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Para correlacionar la transición magnética inconmensurada con las distorsiones de las diferentes posiciones férricas es necesario determinar las propiedades magnéticas de estas nanopartículas y establecer el rango de temperaturas donde se someten a la transición magnética a bajas temperaturas. La Figura 5.13a ilustra el ciclo de histéresis magnético donde se aprecia una contribución superparamagnética y las características

de una fase magnética dura que no se encuentra saturada incluso con 50 kOe de campo magnético aplicado a temperatura ambiente.

El campo coercitivo de las muestras tratadas a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ en este trabajo posee un valor de 800 Oe (recuadro de la Figura 5.13a). Este valor difiere bastante de la coercitividad reportada para la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 20 kOe y es debido al pequeño tamaño de estas nanopartículas siguiendo esta receta a esta temperatura de síntesis. Se sabe recientemente la relación que existe entre tamaño de partícula y campo coercitivo para muestras en forma de polvo [11]. Los autores de este trabajo determinan que para que $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posea un valor de coercitividad de 20 kOe se requieren tamaños de partícula de a partir de $20\text{-}25\text{ nm}$. Si se observa la dependencia que presentan en ese trabajo [11], los valores de coercitividad van desde $\sim 0\text{ kOe}$ hasta $\sim 17\text{ kOe}$ aproximadamente para tamaños comprendidos entre $7\text{-}15\text{ nm}$. Si se comparan con los obtenidos realizando la derivada para conocer los campos coercitivos de esta muestra en particular se obtiene ~ 0 y $\sim 15\text{ kOe}$ (Figura 5.14b). El valor de $\sim 15\text{ kOe}$ es ligeramente inferior al reportado y puede ser debido a las diferencias en el método de síntesis en nuestro caso. Una de ellas reside en la temperatura de densificación que es ligeramente inferior a los datos descritos por Ohkoshi et al. [11]. Aunque ambas síntesis difieren bastante, la influencia de emplear otras concentraciones y precursores en la solución sol-gel pueden variar los valores térmicos para obtener las mismas propiedades para un determinado tamaño de partícula. Además, estos autores obtienen muestras en polvo y eliminan la matriz de sílice con un ataque químico usando una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) después del tratamiento térmico final. En este trabajo, las muestras se fabrican dentro de un recubrimiento sol-gel de SiO_2 sobre sustratos de $\text{Si}(100)$ y puede que existan efectos de tensión superficial o tensiones inducidas en las nanopartículas por la matriz de sílice que modifiquen las propiedades físicas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La diferencia de la imanación entre las curvas ZFC-FC a 300 K indica la presencia de una señal ferromagnética a temperatura ambiente, (lo que es visto en la Figura 5.13a). Las curvas ZFC-FC de la Figura 5.14a muestran la transición magnética incommensurada localizada, la cual presenta un máximo en la imanación alrededor de 100 K . Para establecer los límites térmicos de esta transición y para detectar otras posibles se realiza la derivada de las curvas ZFC-FC en función de la temperatura. Como se aprecia en la Figura 5.14b, la transición comienza en torno los 60 K para las

nanopartículas de menor tamaño y 125 K para las mayores. Esta transición es relativamente ancha debido a la distribución de tamaño de las partículas y se encuentra desplazada hacia temperaturas menores si son comparadas con otros trabajos con tamaños de partícula mayores [29]. Aparte de esta transición magnética no se detectan otras transiciones magnéticas características de otros óxidos de hierro como por ejemplo, la de Morin de la hematita [30]. Por lo tanto, se concluye que la muestra es prácticamente pura en fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

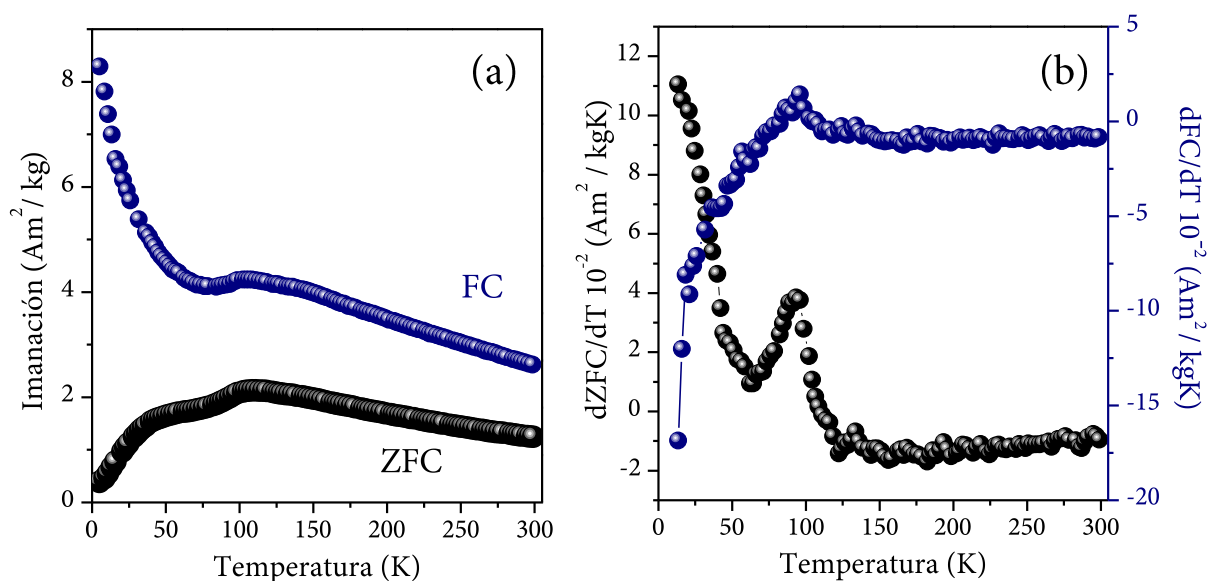


Figura 5.14. Evolución magnética en función de la temperatura: (a) curvas ZFC-FC y (b) derivada de las curvas ZFC-FC con respecto a la temperatura para una película de nanopartículas de óxido de hierro embebidas en sílice tratada a $960\text{ }^\circ\text{C}$.

Gracias a esta caracterización magnética y estructural realizada se llegan a las condiciones óptimas para conseguir muestras prácticamente puras de fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y se conocen los límites en temperatura donde las nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ transitan de un estado ferrimagnético colineal a un estado magnético incommensurado tipo onda cuadrada [31].

5.3. Experimento XAS a baja temperatura: Origen estructural de la transición colineal ferrimagnética desde un estado magnético inconmesurado

El siguiente paso es estudiar mediante un experimento XAS en función de la temperatura cómo evolucionan estructuralmente las nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a través de esta transición ferrimagnética colineal-inconmensurada tipo onda cuadrada. Para ello, se realizan medidas en el borde K del Fe (7112 eV) en condiciones de fluorescencia en un rango comprendido entre 6900 y 8000 eV . Los espectros se adquieren a 15 temperaturas diferentes desde 10 K hasta 300 K .

En relación al estudio estructural de la transición, Gich et al. [31], adquieren espectros Mössbauer desde 10 K hasta 200 K . De la dependencia de los parámetros Mössbauer con la temperatura observan cambios en la coordinación de las posiciones Fe-Dl_{oc} y Fe_{te} como consecuencia de la presencia de un orden magnético inconmensurado. Pero el orden atómico local a lo largo de esta transición seguramente sea mejor abordarlo mediante XAFS ya que esta técnica proporciona información acerca del orden cristalino que poseen las diferentes capas compuestas por Fe-O y Fe-Fe. Para comprender el origen de esta transición magnética observada en las Figuras 5.14a-b entre 60 y 125 K para la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sus posibles cambios detectados en su estructura, se lleva a cabo un estudio del comportamiento de la estructura local del Fe mediante XAFS. La variación en los parámetros de estructura local se monitoriza *in situ* a lo largo de la transición a baja temperatura.

El espectro XANES del borde K del Fe para las nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintetizadas en este trabajo se presenta en la Figura 5.15. Junto a él, se añaden los espectros XANES correspondientes a referencias comerciales de hematita y maguemitita. Las principales características del espectro son un intenso pre-pico común para todos los óxidos de hierro [32], y un definido borde de absorción estrecho seguido de una resonancia. Estas transiciones de los niveles energéticos $1s \rightarrow pd$ en la zona del pre-pico (estados solapados debido a las posiciones no centrosimétricas), y $1s \rightarrow np$ en el borde de absorción (estado continuo) observadas son de carácter electrónico [33]. El espectro XANES de la hematita difiere de maguemitita [34] y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por el doble hombro

observado en el borde de absorción [16]. En cambio, el máximo del borde de absorción de la maguemitita parece más estrecho que el de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Pero no se pueden establecer grandes diferencias aparte de las ya descritas. Para obtener información estructural se requiere un análisis EXAFS.

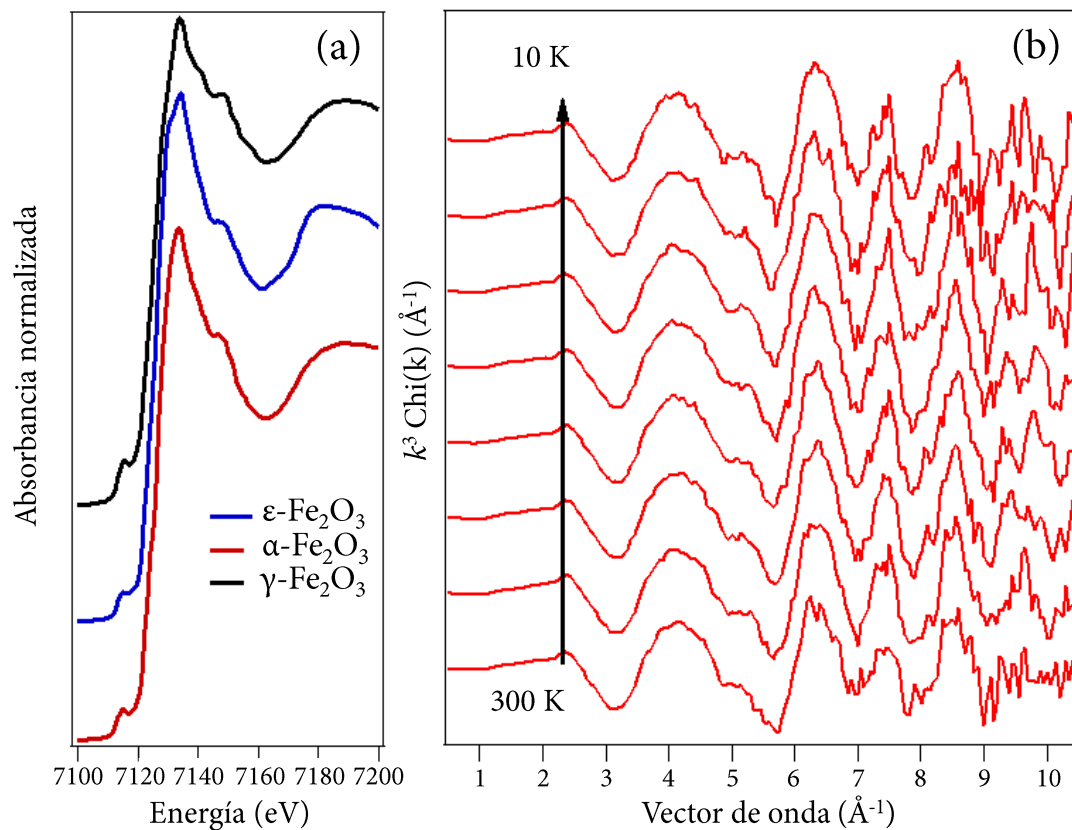


Figura 5.15. (a) Espectro XANES de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adquirido a temperatura ambiente en condiciones de fluorescencia. Por comparación con otros polimorfos, se añaden los espectros XANES de polvos comerciales de hematita y maguemitita en condiciones de fluorescencia. (b) Espectros EXAFS en función de la temperatura en la representación del vector de onda k pesado en $k^3 \chi(k)$ para nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ comprendidas entre 7-15 nm.

Los datos XAFS se analizan aplicando procedimientos convencionales usando el paquete *Demeter* [35]. Los ajustes se realizan en k^3 simultáneamente en el módulo, partes real e imaginaria de la transformada de Fourier de la zona EXAFS de los espectros adquiridos en el espacio R empleando funciones teóricas del código FEFF8.4 [36,37]. Los cálculos de los caminos de *scattering*, se llevan a cabo usando las referencias cristalográficas estándar mediante FEFF [37]. Para este modelo, se permite el máximo número de caminos correspondientes al primer *scattering* de acuerdo con la resolución

experimental aplicando el criterio $\delta R \cong \pi / 2k_{\text{máx}}$. En el caso de que dos caminos se diferencien una longitud menor que el límite de resolución, no se pueden distinguir individualmente. Este es un criterio aplicado a los cálculos de los parámetros estructurales para cada capa atómica. En este trabajo, los datos experimentales muestran valores de k hasta 10.5 \AA^{-1} con una calidad aceptable tratándose de medidas en condiciones de fluorescencia y de muestras de 200 nm de espesor con un 4% de Fe. No obstante, se restringe hasta un valor de 8.7 \AA^{-1} para mantener la relación señal/ruido al máximo. De acuerdo con esta limitación, la distancia mínima de caminos distinguibles es 0.18 \AA . En el modelo, 2 capas compuestas por 1 y 4 átomos de O y 2 capas de 2 y 8 átomos de Fe. Los análisis se realizan en el rango de distribución radial $1\text{-}3.5 \text{ \AA}$ y el factor de amplitud EXAFS se obtiene del ajuste de la condición de temperatura más baja (10 K) manteniéndose fijo para el resto de la serie. El parámetro no estructural (desplazamiento en energía E) queda ligado en un rango de valores ínfimo, basado en cálculos de la primera condición para permitir su variación durante el proceso de convergencia. Los parámetros ajustados son el desplazamiento relativo de las distancias de enlace (a parámetro global que cuenta las variaciones de las distancias de las capas atómicas experimentales de las tabuladas en el cálculo del camino), y el factor de Debye-Waller (DWF) de las 4 principales capas atómicas consideradas.

El experimento XAFS en función de la temperatura se efectúa en el rango $300\text{-}10 \text{ K}$, manteniendo tiempos de termalización entre 10 y 30 min dependiendo de la temperatura entre los puntos escogidos. Los espectros EXAFS en el espacio k de la muestra tratada a $960 \text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la Figura 5.15b. A pesar del ruido para valores de k más altos de 10 \AA^{-1} , las oscilaciones observadas parecen ser claras hasta valores de 10.5 \AA^{-1} . Sin embargo, como se menciona antes, se restringe el rango de ajuste hasta 8.7 \AA^{-1} en el cual la relación señal/ruido es razonable. Uno de los parámetros estructurales de ajuste es la variación relativa de las distancias de las capas con respecto a los valores cristalográficos estándar. En la Figura 5.17a se representa la variación relativa de las distancias de las capas, obtenido como parámetro global a en el modelo en función de la temperatura de la forma $R_{\text{exp}} = R_{\text{crist}} (1 + a)$. Las distancias de enlaces experimentales se calculan de las distancias de enlaces tabuladas y ajustadas con este parámetro global que cuenta todas las variaciones de las distancias de las capas tomando como centro el hierro. La dependencia en temperatura de este parámetro puede interpretarse como si

fuera el coeficiente de expansión térmica (TEC del inglés, *thermal expansion coefficient*) a lo largo de las posiciones férricas. Los datos experimentales arrojan un crecimiento monótono a lo largo de la transición que se desvía de un comportamiento lineal. Una desviación abrupta se observa en el rango 60-125 K coincidiendo con el rango de temperaturas en el que la coercitividad cae a cero. Por esta razón, se propone que las desviaciones observadas en el TEC están atribuidas a la transición magnética de ϵ -Fe₂O₃ a baja temperatura.

Como se menciona anteriormente, los iones férricos están ordenados en la estructura cristalina de la fase ϵ -Fe₂O₃ en 4 posiciones distintas: Fe-R_{oc}, Fe-D1,2_{oc}, Fe_{te} (Figura 5.12a). Considerando las limitaciones dadas por la resolución espacial entre capas y la existencia de las diferentes posiciones catiónicas, no se distinguen claramente las capas compuestas por O para las diferentes posiciones octaédricas ya que se encuentran por debajo del límite de 0.18 Å arriba mencionado. No obstante, recordando la coexistencia de las diferentes posiciones catiónicas y la incidencia de cada uno en la red cristalina, se infiere (en promedio) que la primera capa de O (con 4 átomos), debe de ser asignada con O octaédricos y la segunda con un entorno tetraédrico en este modelo. Esta aproximación se ajusta bien con la cantidad relativa de cada O en la celda unidad, donde las esquinas de los O tetraédricos representan 1/5 del número total de átomos de O.

El parámetro global a no es válido para conocer el origen de las modificaciones estructurales para posiciones individuales. En este sentido, el DWF de cada capa da información acerca de las desviaciones teniendo en cuenta los valores tabulados de las distancias de enlace. Este parámetro incluye dos diferentes términos: uno estático ($\sigma_{estático}$) y otro dinámico ($\sigma_{dinámico}$). El primero es independiente de la temperatura y el segundo es gobernado por un comportamiento tipo Debye de la forma [38]:

$$\sigma_{DW}^2 = \sigma_{estático}^2 + \sigma_{dinámico}^2 = \frac{3h^2}{Mk_B\theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x}{e^x - 1} \right) \quad [5.1]$$

Donde h es la constante de Planck, k_B es la constante de Boltzmann, θ_D es la temperatura de Debye y M es la masa del átomo que sufre el proceso de *scattering*. Las dependencias en temperatura de los DWFs correspondientes a las capas de Fe-O1,2 y Fe-Fe1,2 se

representan con líneas discontinuas en las Figuras 5.17b-e. Los parámetros que derivan de los ajustes están resumidos en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Temperatura de Debye (θ_D), término estático del DWF ($\sigma_{estático}$) y coeficiente R del ajuste de las curvas $\sigma_{DW}^2(T)$ para las subcapas Fe-O1,2 y Fe-Fe1,2.

Capa	θ_D (K)	σ_s (Å ²)	Coeficiente R
Fe-O1	540 (30)	0.0104(2)	0.89
Fe-O2	490 (20)	0.0002(1)	0.87
Fe-Fe1	460 (20)	0.0030(5)	0.87
Fe-Fe2	400 (100)	0.0230(2)	0.82

En la columna de la θ_D aparece entre paréntesis la temperatura a la que realiza el cálculo. Por otro lado, el DWF se define estrictamente como la varianza esperada para una determinada distancia de enlace. En particular, el DWF empírico correspondiente a las distancias Fe-O1,2 y Fe-Fe1,2 se calcula haciendo uso de las Ecuaciones 5.2-3.

$$\sigma_{DW: Fe-O1,2}^2 = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{n=1}^N [\langle d_i (Fe-O) \rangle - \langle d_{ij} (Fe-O) \rangle]^2 \quad [5.2]$$

$$\sigma_{DW: Fe-Fe1,2}^2 = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{n=1}^N [\langle d_i (Fe-Fe) \rangle - \langle d_{ij} (Fe-Fe) \rangle]^2 \quad [5.3]$$

Si se tienen en cuenta las distancias experimentales y se comparan con la evolución teórica, toda distorsión que se desvíe de ese comportamiento se interpreta como originada por fuentes externas de desorden atómico de una capa en particular. En las Figuras 5.17b-e se ilustran las curvas $\sigma_{DW}^2(T)$ para las diferentes capas. Las varianzas de las capas Fe-O1 y Fe-O2 muestran claramente un abultamiento en torno a 100 K en ambos casos. Este abultamiento se desvía del comportamiento establecido por la relación de Debye (Ecuación 5.1). Por tanto, existen otros factores que originan distorsiones estructurales ajenos al esperado para una temperatura dada en este compuesto en particular. De hecho, la prominencia de la capa Fe-O2 posee una mayor intensidad ya que podría estar relacionada con los átomos de O que conforman la coordinación tetraédrica de los iones férricos. Los hierros que se encuentran en las posiciones tetraédricas son los que desarrollan una distorsión mayor a lo largo de la transición, como se observa previamente en otros experimentos realizados con

espectroscopía Mössbauer y XRD [7,29]. Como consecuencia, se espera un efecto mayor en estas coordinaciones.

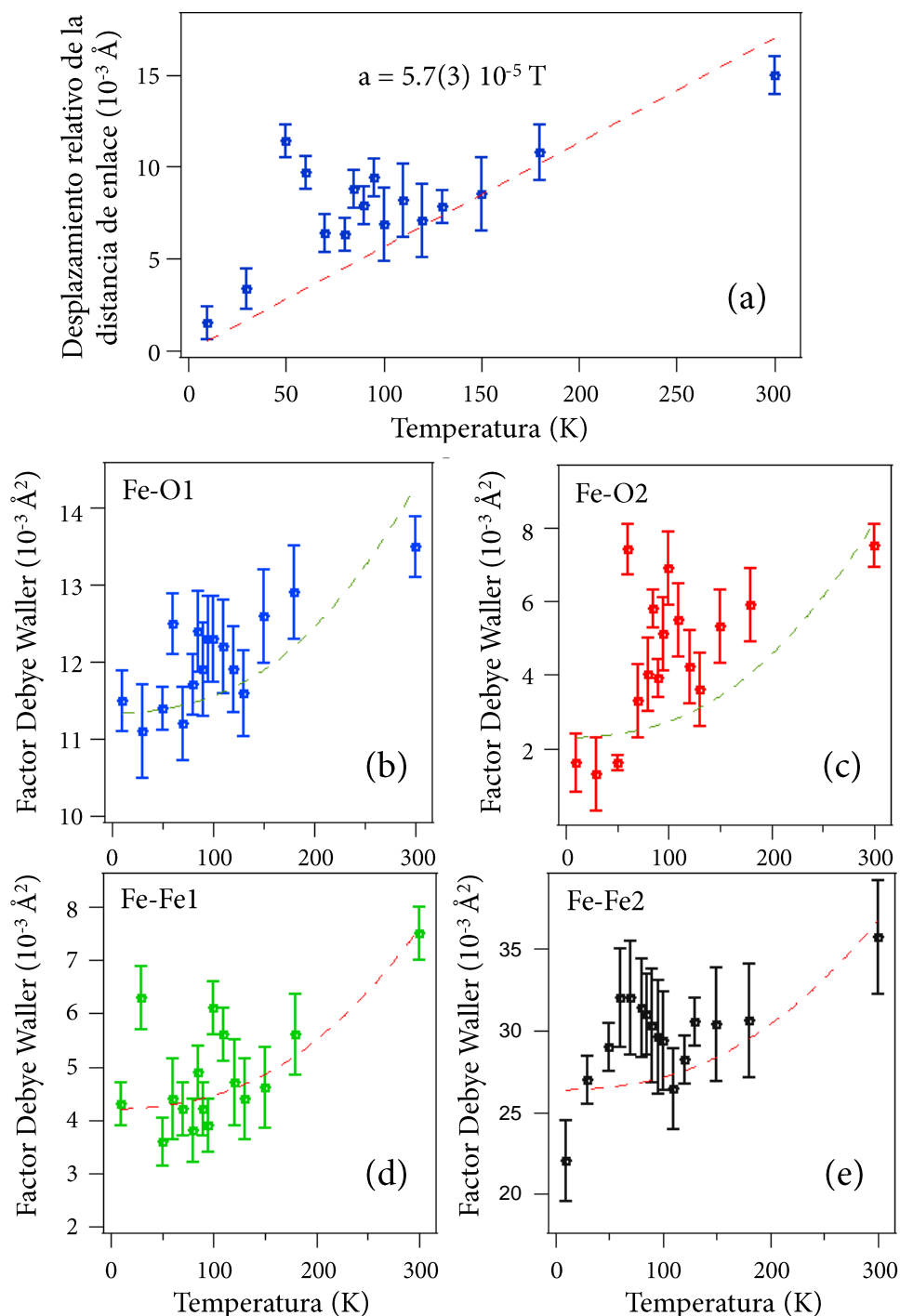


Figura 5.17. (a) Dependencia térmica del parámetro global de la desviación de la distancia de enlace a . La línea discontinua representa el ajuste a una función lineal que se indica en la gráfica; DWF en función de la temperatura para las primeras capas de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃: Fe-O1 (b), Fe-O2 (c), Fe-Fe1 (d) y Fe-Fe2(e).

En la capa Fe-O1 se observa una desviación de menor intensidad donde se tienen en cuenta las contribuciones catiónicas octaédricas y no octaédricas. Se debe enfatizar que, en este caso, la diferencia en intensidad de la distorsión de las posiciones tetraédricas presenta un efecto de orden mayor. Un comportamiento similar se observa en las capas Fe-Fe1 y Fe-Fe2, relacionadas íntegramente por cationes de hierros (Figuras 5.17e-d). Rudamente, la discontinuidad parece ser similar en ambos casos, pero por algún motivo es más pequeño este efecto en las capas Fe-Fe comparado con las Fe-O. En parte, puede ser explicado por la naturaleza local de la señal EXAFS cuya amplitud decae con la distancia de la forma $1/r^2$ (r = longitud de enlace) [33]. Por lo tanto, esta técnica es más sensible para las capas más internas comparadas con las más alejadas y parece lógico que su efecto sea menor en estas capas férricas al estar más alejadas.

La contribución estática es la ordenada en el origen de la función del DWT en función de la temperatura. Los valores calculados para las diferentes capas presentan mayores valores que los simulados teóricamente. Como se espera, la capa Fe-O1 que a su vez está compuesta por varias sub-capas con coordinación octaédrica, muestra una mayor varianza comparado con el valor promedio. Por el contrario, la capa Fe-O2 que está formada por un único átomo de oxígeno presenta un valor estático de desorden mucho menor. Las capas Fe-Fe poseen también valores bastante altos (Tabla 5.2). En el caso de estas capas ocurre la situación opuesta y en la capa Fe-Fe1 se observa un desorden estático menor. El mayor desorden de la capa Fe-Fe2 puede estar relacionado con el tamaño finito de la nanopartícula de ϵ -Fe₂O₃ donde se limita el orden cristalino a medio y largo alcance.

La θ_D correlativa para cada capa atómica es una medida de la fuerza del enlace siguiendo el modelo de Debye para osciladores atómicos en un sólido. Por ejemplo, la θ_D de la capa de Fe-O1 aporta información de la estabilidad del enlace en esta capa. En el presente caso, las θ_D de las capas Fe-O1,2 son ligeramente superiores a las de las capas Fe-Fe1,2. No obstante, el rango de valores calculados se encuentra muy próximo comparado con los valores tabulados para los óxidos de hierro [39]. Resulta interesante el comportamiento de la capa Fe-Fe2 ya que este abultamiento es muy extenso y posee un máximo de distorsión estructural centrado entre 60-70 K. Este valor es mucho más bajo si se compara con la temperatura de transición magnética inconmensurada o donde se observan anomalías en las otras capas estudiadas donde sí tienen el máximo

centrado alrededor de 100 K . Si se examina el rango de temperaturas entre $60\text{-}70\text{ K}$, coincide en temperatura la localización del hombro observado en el coeficiente de expansión térmica α (Figura 5.17a) y es el rango donde comienza la transición magnética observada en la derivada de las curvas ZFC-FC (Figuras 5.14a-b). Este efecto parece estar relacionado con el DWF de la capa Fe-Fe₂ donde se incrementa notoriamente cuando comienza a aparecer la transición de las nanopartículas de menor tamaño. La longitud del camino escogido para esta capa se asocia a la interacción de los poliedros tetraédricos con los octaédricos. Esta interacción tiene lugar a temperaturas más bajas que la transición magnética y parece ser el estado precursor que origina la transición magnética. Por el contrario, en la capa Fe-Fe₁ estarían englobadas las interacciones entre los Fe_{te}-Fe_{te} y Fe-R_{oc}, Fe-D1-2_{oc} entre sí, y por esta razón posee la misma dependencia del DWF con la temperatura con las capas Fe-O_{1,2} con un máximo bien establecido alrededor de 100 K (Figuras 5.17b-e).

Por otro lado, parece ser que la capa Fe-Fe₂ es más sensible al tamaño de partícula en este rango nanométrico ($7\text{-}15\text{ nm}$) ya que el DWF en esta capa es muy elevado comparado con las demás. Las nanopartículas de menor tamaño transitan a temperaturas menores que las de mayor tamaño. Esta interpretación explicaría la distorsión tan extensa marcada en el DWF junto con el desplazamiento hacia temperaturas menores de 100 K . A la vista de estos resultados, se propone que esta interacción es térmicamente precursora de la transición magnética y que es dependiente de la distribución del tamaño de partícula fijado en el rango de unos pocos nanómetros. Para concluir, se puede comprender que esta transición estructural tiene su origen localmente en las capas más internas y se propaga a las más externas como una distorsión estructural de largo alcance. Esta propagación de la distorsión se relaciona con la transición magnética por la que un orden ferrimagnético colineal emerge desde un orden magnético inconmensurado a través de la interacción entre los poliedros octaédricos con los tetraédricos siendo ésta el estado precursor de la transición estructural de largo alcance reportada por Gich et al. [29].

5.4. Evolución estructural de las micelas precursoras de óxido de hierro desde temperatura ambiente hasta 1200 °C

En este apartado se pretende entender las diferentes etapas donde la micela precursora de óxido de hierro cristaliza en diferentes compuestos en función de la temperatura. Los trabajos reportados predicen que la ventana térmica de tratamiento de densificación para obtener un polimorfo determinado como fase única en la muestra es muy estrecha [15]. Mediante una ruta sol-gel típica para sintetizar épsilon utilizando como precursor nitrato de hierro nonahidratado, se observa comúnmente ferrihidrita y maguemita entre 0-500 °C, maguemita y ϵ -Fe₂O₃ entre 500-950 °C, ϵ -Fe₂O₃ entre 950-1200 °C y hematita a partir de 1200 °C [11]. Los tratamientos térmicos llevados a cabo en estos trabajos no hablan de las rampas de subida o bajada de temperatura. Solamente hacen alusión a la meseta, al tiempo en el que se mantiene a una determinada temperatura, y ésta varía entre 3-4 h [18,40]. Por tanto, se pretende variar estos parámetros para estudiar el crecimiento de ϵ -Fe₂O₃ en otras condiciones térmicas y contrastar las propiedades físicas de las nanopartículas sintetizadas. Para ello se escoge una rampa de subida de 1 °C/min hasta alcanzar la temperatura de densificación elegida y después de alcanzarla, se fuerza a que disminuya su temperatura hasta ambiente con la propia inercia del horno sin ningún paso intermedio con meseta. La rampa de 1 °C/min es el mínimo valor con el que puede trabajar el horno y se elige esta condición para que el sistema no evolucione bruscamente con la temperatura. De esta manera se consigue que todos los gases formados durante el proceso de densificación recorran la matriz de sílice mesoporosa hasta la superficie de la muestra donde se liberan. Si se eleva la temperatura rápidamente se originan pequeñas sobrepresiones de manera localizada y que pueden erosionar la muestra modificando su morfología y sus propiedades estructurales.

5.4.1. Experimento CRM in-situ con temperatura hasta 600 °C

Para conocer mediante CRM los primeros estadios de las micelas se realiza un experimento de crecimiento *in-situ* en función de la temperatura en una misma área de estudio. En esta ocasión por un motivo que se desconoce, las obleas de Si(100) usadas presentan un mayor grado de imperfecciones superficiales que favorecen el crecimiento

de grietas en el recubrimiento y deterioran la homogeneidad de la película depositada. El objetivo del estudio, sin embargo, se centra en monitorizar la evolución de las micelas con la temperatura, por lo que se considera que este efecto no modifica, en principio, en gran medida los resultados obtenidos. Se escoge también una velocidad de extracción más elevada en este caso para obtener un espesor de película mayor y como consecuencia, una mayor intensidad en la señal Raman. Esto resulta crucial ya que las bandas Raman correspondientes a compuestos con poco grado de cristalinidad y cuyas dimensiones son de unos pocos nanómetros, son muy anchas y su señal puede llegar a mezclarse con la del fondo. Desgraciadamente, la temperatura máxima de operación de la celda de temperatura acoplada al sistema de medida CRM es de 600 °C y no se llega a alcanzar la formación de la fase ϵ -Fe₂O₃. No obstante, se intentan detectar los compuestos formados previamente y se examina la evolución morfológica y estructural del recubrimiento. La Figura 5.18 muestra las micrografías ópticas adquiridas a diferentes temperaturas de tratamiento donde se recogen espectros Raman en diversas zonas. La imagen 5.18a ilustra la morfología de la película a temperatura ambiente donde se detecta el recubrimiento agrietado por las imperfecciones de la oblea. A 100 °C se aprecia cómo se secan diversas zonas a la vez que originan grietas que surgen de estas imperfecciones del sustrato (Figura 5.18b). Según aumenta la temperatura se observa como poco a poco va secándose toda la película y el número de grietas aumenta hasta interconectarse (Figura 5.18c). A partir de 200 °C el número de grietas se estabiliza y comienza un nuevo proceso donde se forman mesetas planas. La muestra ahora deja de ser continua y las mesetas formadas empiezan a encogerse alejándose entre sí (Figuras 5.18d-f). Durante este paso se libera la cantidad excedente de agua y etanol al mismo tiempo que se evaporan los grupos alcohólicos formados durante los procesos de hidrólisis y policondensación (Figura 5.1). Desde 300 °C hasta 600 °C no se observan grandes modificaciones estructurales y el tamaño de las mesetas permanece constante (Figuras 5.18f-l). Si se comparan estos resultados con la muestra empleada para el experimento XAS a baja temperatura que tiene ~200 nm de espesor, se observa que la distancia entre las mesetas es mayor cuanto mayor sea el espesor del recubrimiento (Figuras 5.2 y 5.4). Cuanto mayor es el espesor de la película se tiene una energía superficial mayor que tiende a minimizarse con una superficie libre mayor encogiéndose la película.

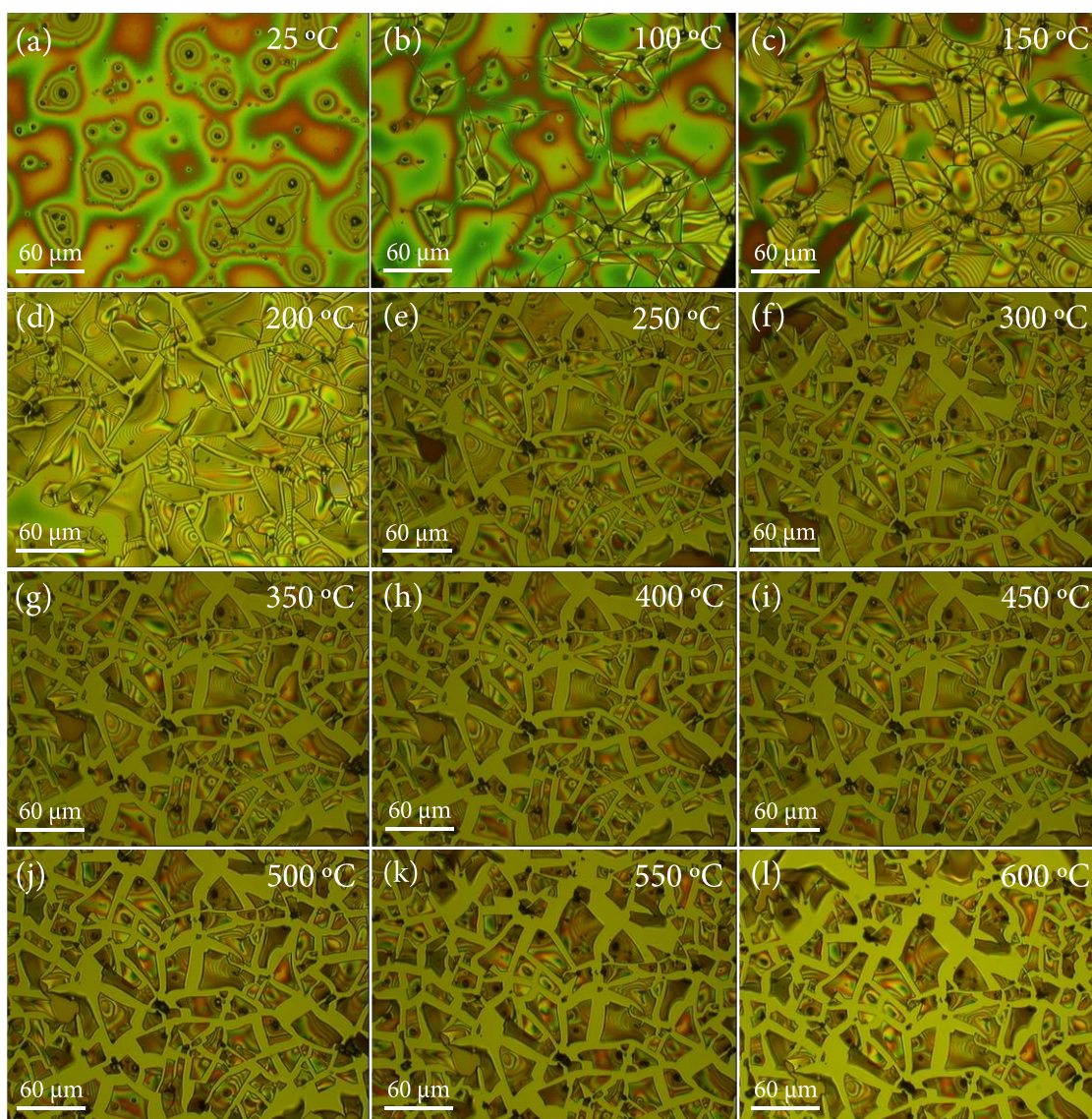


Figura 5.18. Micrografías ópticas tomadas a diferentes temperaturas desde 25 °C hasta 600 °C con el sistema CRM de la superficie de los recubrimientos agrietados sobre el sustrato de Si(100).

La Figura 5.19 muestra los espectros Raman adquiridos en ese rango de temperaturas normalizados al segundo armónico del silicio localizado entre $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Las bandas que aparecen en la región comprendida entre $1100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ de los espectros Raman recolectados entre 25 y 250 °C indicadas con una elipse amarilla en la Figura 5.19, se asocian a grupos orgánicos que tienen enlaces con carbono [41]. Estas bandas están presentes hasta llegar a los 300 °C, coincidiendo con la eliminación del glicerol [42]. A partir de 350 °C nace una banda muy ancha alrededor de 700 cm^{-1} que puede ser atribuida por el rango térmico de tratamiento posiblemente a ferrihidrita [43], maguemita [44] y/o $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [15]. Esta banda es tan ancha porque las

partículas seguramente tienen unos pocos nanómetros de tamaño. Según aumenta la temperatura, se incrementa la intensidad y estos modos de vibración se estrechan. Esto significa que aumenta la cristalinidad y el tamaño de las nanopartículas.

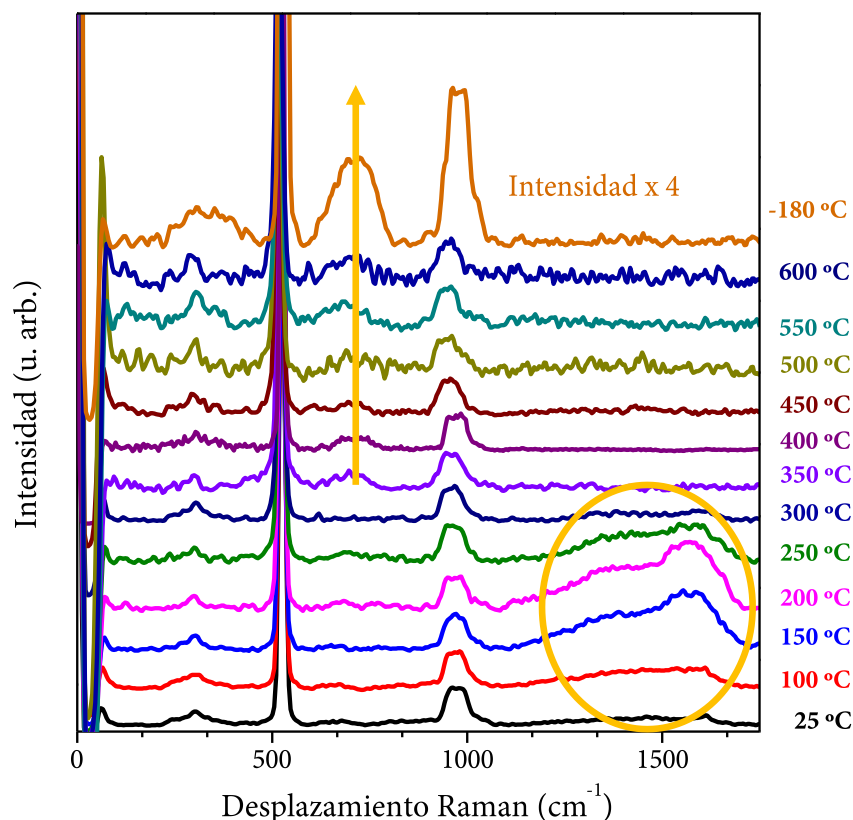


Figura 5.19. Crecimiento in-situ de nanopartículas de oxihidróxido de hierro estudiado mediante CRM en función de la temperatura (desde 25 °C hasta 600 °C). El espectro superior de color naranja está adquirido a -180 °C para obtener mayor intensidad y resolución de las bandas Raman.

Entre 450 y 600 °C la agitación térmica dificulta el análisis Raman ya que el nivel de ruido es muy alto. Por ello, es necesario, al finalizar el experimento, disminuir la temperatura de la muestra hasta -180 °C para observar claramente el espectro Raman del compuesto formado. Con ello, se obtiene mayor intensidad y resolución de los modos Raman. Este espectro Raman es el que se encuentra en la parte superior de color naranja y posee características de la fase ϵ -Fe₂O₃ en el rango nanométrico. Pero también son coincidentes estas bandas que aparecen con los modos de elongación de la ferrihidrita [43] y la maguemitita [44]. Por tanto, este análisis no es concluyente y es necesaria la caracterización por otras técnicas estructurales y magnéticas.

5.4.2. Análisis estructural (CRM y XRD) y magnético (SQUID) de las muestras tratadas entre 400-1200 °C

A continuación, se estudian los recubrimientos tratados desde una temperatura de 400 °C hasta 1200 °C de manera *ex-situ* (tratadas a distintas temperaturas separadamente en el horno tubular). En las Figuras 5.20a-d se representan las micrografías ópticas correspondientes a las muestras tratadas entre 400 y 700 °C.

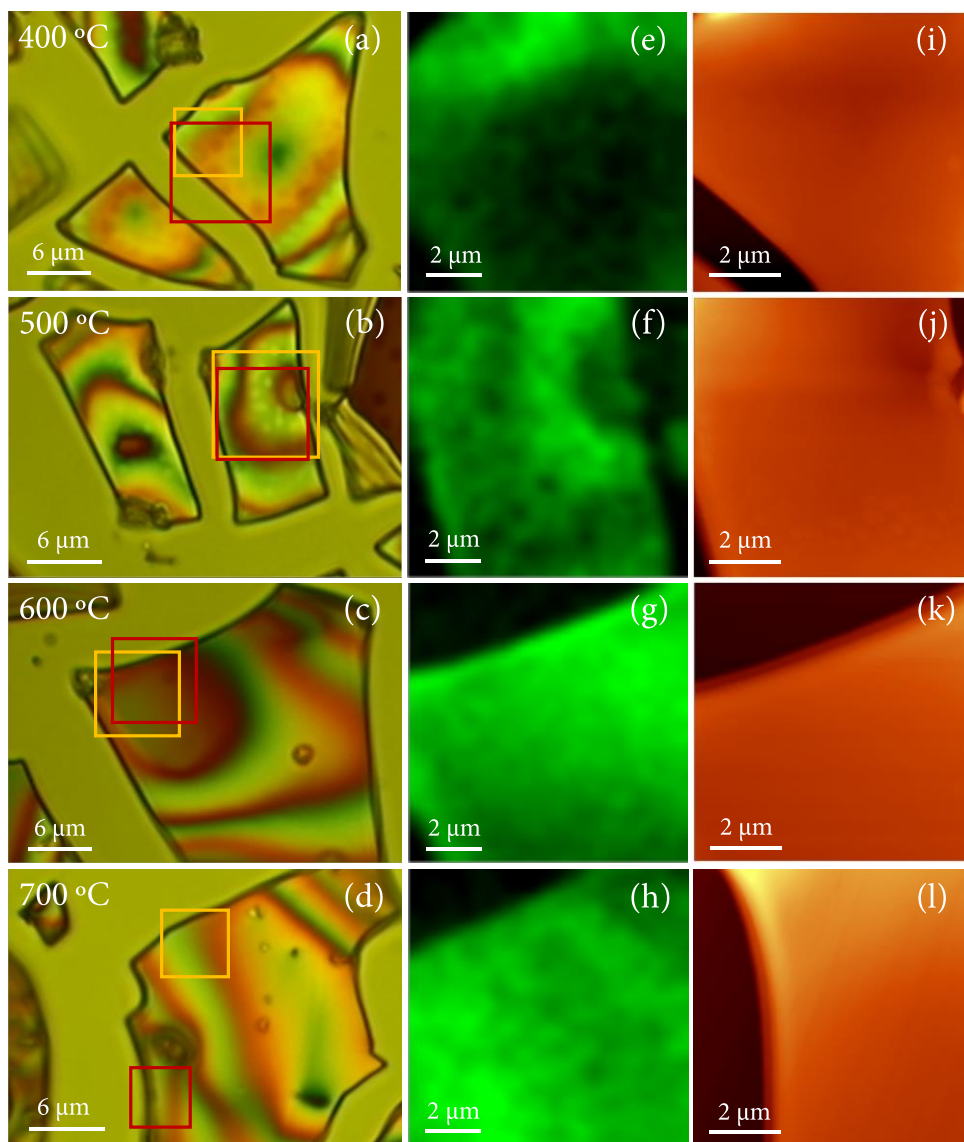


Figura 5.20. (a-d) Micrografías ópticas de las películas tratadas a 400, 500, 600 y 700 °C; (e-h) Imagen de intensidad Raman en el plano XY del área recuadrada de color amarillo en las Figuras (a-d), adquiriendo espectros Raman cada 200 nm con un tiempo de integración de 5 s. El rango de integración escogido para la obtención de la imagen de intensidad comprende desde 660 cm^{-1} hasta 750 cm^{-1} ; (i-l) Imagen de AFM de la superficie indicada con un recuadro de color rojo en las Figuras (a-d).

Como se puede observar, poseen la misma morfología que la muestra usada para el crecimiento *in-situ*. En esta serie de muestras se realizan microescanes Raman en las áreas recuadradas de color amarillo y se obtienen las imágenes de intensidad Raman en el plano XY integrando en este caso la banda que aparece en torno a 700 cm^{-1} (Figuras 5.20e-h). En los espectros Raman promedio obtenidos de estas imágenes (Figura 5.22), se distingue el mismo compuesto que el observado en la Figura 5.19. En él se distinguen las bandas Raman del silicio y unas bandas que son coincidentes para ferrihidrita, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y maguemita. Para ayudar a esclarecer la naturaleza del compuesto se realizan medidas magnéticas en un intervalo de temperaturas entre 5 y 300 K (Figura 5.21).

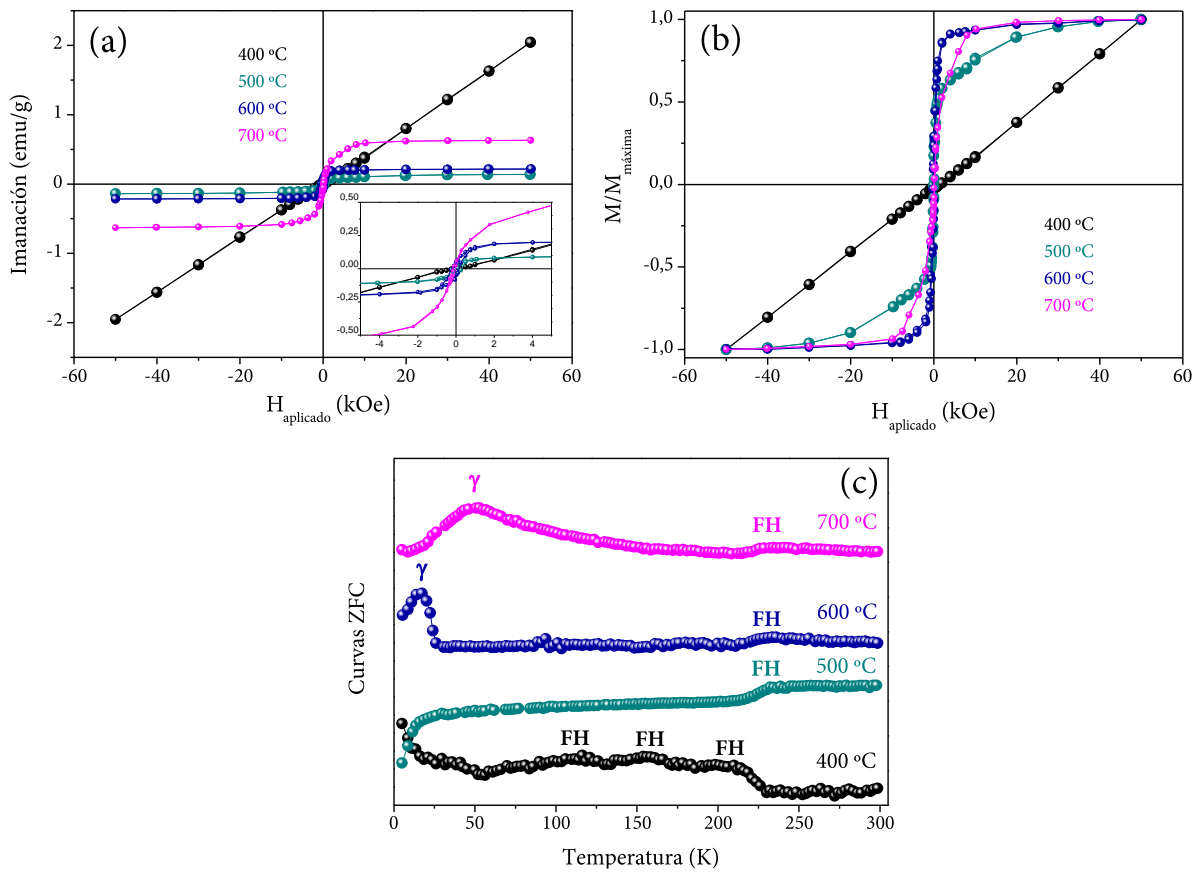


Figura 5.21. Ciclos de histéresis magnéticos adquiridos a 300 K donde está corregido el efecto diamagnético del sustrato de silicio sin normalizar (a) y normalizados al máximo valor en cada muestra (b). El recuadro de la Figura (a) representa una magnificación de la zona del origen de ordenadas por claridad; (c) Curvas ZFC adquiridas desde 5 K hasta 300 K donde se observan diferentes transiciones magnéticas.

La Figura 5.21a representa los ciclos de histéresis de las muestras tratadas a 400, 500, 600 y 700 °C. En 400 °C se observa que la muestra se comporta como un material

paramagnético ya que la imanación es función lineal del campo magnético aplicado. Si se atiende a la curva ZFC de la Figura 5.21c, se observa un abombamiento que se extiende desde $\sim 50\text{ K}$ hasta $\sim 220\text{ K}$ con tres hombros localizados en ~ 115 , ~ 159 y $\sim 210\text{ K}$ aproximadamente. El origen de estos hombros probablemente se deba a temperaturas de bloqueo características de ferrihidrita con diferentes tamaños de partícula [27,44]. La ferrihidrita se caracteriza por ser el precursor más importante de otros óxidos y oxihidróxidos de hierro tanto producidos sintéticamente como naturalmente [30]. Además, es la que posee el tamaño de partícula menor entre todos los óxidos de hierro encontrados en la naturaleza. Estos tamaños están comprendidos típicamente entre $1\text{-}6\text{ nm}$, no existiendo en forma *bulk* [45]. Gracias a estos tamaños posee un área superficial elevada lo que le confiere una alta reactividad química [46]. Dependiendo del número de máximos de difracción observados en un patrón de XRD convencional, se la nombra como 2-líneas ferrihidrita (2LFH) o 6-líneas ferrihidrita (6LFH) [27]. La principal diferencia entre ambas es el tamaño de orden cristalino y el grado de desorden estructural. Mientras la 2LFH tiene un tamaño comprendido entre $\sim 2\text{-}4\text{ nm}$ [25,45,47] con una temperatura de bloqueo de unos $\sim 50\text{ K}$, la 6LFH posee un tamaño de unos $\sim 6\text{-}7\text{ nm}$ [44] con temperaturas de bloqueo que pueden llegar a alcanzar los 200 K [46]. Las partículas de mayor tamaño sintetizadas rondan los $\sim 10\text{-}12\text{ nm}$ y a partir de $\sim 8\text{ nm}$ se comportan como materiales antiferromagnéticos con una temperatura de Néel de $\sim 240\text{ K}$ [48]. Esto se conoce bastante bien ya que la ferritina, una proteína que poseen todos los mamíferos, posee un núcleo magnético de unos $\sim 8\text{ nm}$ de ferrihidrita [48]. Por tanto, ligeras diferencias en el tamaño de partícula hacen cambiar drásticamente sus propiedades magnéticas. En las curvas ZFC se aprecia cómo aumenta el tamaño de partícula de la ferrihidrita hasta comportarse como *bulk* con una temperatura de Néel de $\sim 240\text{ K}$. Esta temperatura de Néel es visible en las curvas ZFC de 500 , $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ y levemente en $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.21c). Sin embargo, los ciclos de histéresis superparamagnéticos que se observan en 500 , 600 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se le atribuyen a la ferrihidrita que es paramagnético a temperatura ambiente. Comúnmente, según aumenta la temperatura, la ferrihidrita se transforma en maguemitita cuando está inmersa en una matriz de sílice [2]. Esta maguemitita posee un tamaño de unos pocos nanómetros, es superparamagnética a temperatura ambiente y se detectan claramente sus temperaturas de bloqueo junto con la de Néel de la ferrihidrita en las muestras tratadas a 600 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando la ferrihidrita se va transformando en maguemitita, la

imanación de saturación aumenta con la temperatura hasta los 700 °C (Figura 5.21a). Las temperaturas de bloqueo están localizadas en $\sim 16\text{ K}$ para 600 °C y en $\sim 50\text{ K}$ para 700 °C. Para conocer los tamaños de partícula promedio a los que corresponden estas temperaturas de bloqueo se realizan unos cálculos siguiendo la ecuación de relajación del espín de Néel-Arrhenius [49]:

$$\tau_N = \tau_0 e^{KV/k_B T} \quad [5.4]$$

Tabla 5.3. Valores calculados de la temperatura de bloqueo en función del tamaño de partícula para la maguemitita siguiendo la Ecuación 5.4. Se resaltan en color rojo los tamaños de partícula que pueden intervenir en la muestra sintetizada a 900 °C como se examinará en la siguiente serie de temperaturas (700-900 °C).

Temperatura de bloqueo (T_B / K)	Tamaño de partícula (d / nm)
10	2
16	2.4
50	3.5
78	4
111	4.5
152	5
262	6
416	7

Donde τ_N es el tiempo medio en el que la imanación de la nanopartícula cambia de dirección debido a fluctuaciones térmicas; τ_0 es el tiempo característico del material, cuyo valor oscila entre 10^{-9} o 10^{-12} s; k_B es la constante de Boltzmann, K es la constante de anisotropía magnética, y V el volumen, siendo el producto KV la barrera de potencial asociada con la imanación. Si se coge el valor de K_γ de 10^5 Jm^{-3} [30] y se considera constante este valor si se varían ligeramente las dimensiones de la partícula, se obtienen unos tamaños de partícula promedio de 2.4 nm para $\sim 16\text{ K}$ y 3.5 nm para $\sim 50\text{ K}$ (Tabla 5.3). El hecho de que se obtengan nanopartículas de maguemitita de menor tamaño que el tamaño de la ferrihidrita precursora puede ser debido a dos motivos. Uno de ellos es que la densidad catiónica en la ferrihidrita (31 átomos de Fe / 1 nm^3) es mucho menor que en el caso de la maguemitita (66 átomos de Fe / 1 nm^3), y puede verse reducido su tamaño cristalino. La otra razón puede ser que exista óxido de hierro III amorfo, sin

ninguna cristalización en particular que, debido a las condiciones térmicas a las que se ve sometido, se transformaría directamente en maguemita a partir de 600 °C (Figura 5.22c).

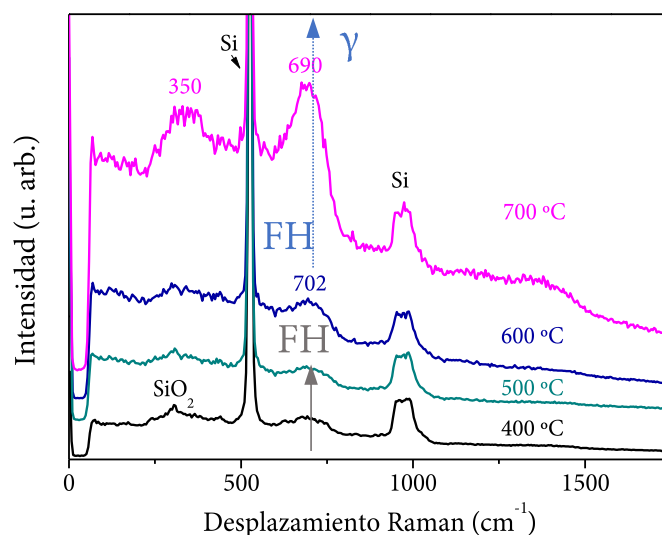


Figura 5.22. Espectros Raman promedio obtenidos a partir de la imagen de intensidad Raman adquirida en el plano XY de la Figuras 5.20e-h correspondientes a las muestras sintetizadas entre 400 y 700 °C.

Si ahora se vuelve a los resultados obtenidos en el crecimiento *in-situ* mediante CRM (Figura 5.19), la banda situada en torno a 700 cm^{-1} , quedaría asociada a la formación de la ferrihidrita dada la temperatura de densificación alcanzada de 600 °C. Por otro lado, si se obtiene el espectro Raman promedio (Figura 5.22) a partir de la imagen de intensidad Raman (Figuras 5.20e-h), se pueden asociar estos espectros al material estudiado. Por tanto, teniendo en cuenta la fuerte contribución del sustrato de silicio, asignamos la banda localizada alrededor de 700 cm^{-1} de las muestras tratadas a 400, 500 y 600 °C a la ferrihidrita. Se incluye la muestra sintetizada a 600 °C ya que no se percibe ninguna desviación apreciable en la posición al aumentar la temperatura, pero sí en el ancho de la banda se estrecha. Esto se relaciona con el aumento de la cristalinidad y/o aumento del tamaño de partícula de ferrihidrita. En cambio, para el caso de 700 °C, sí que se observa un desplazamiento en su posición hacia frecuencias menores y se distinguen claramente dos de las tres bandas características de la maguemita nanométrica (debido a la señal del silicio), posicionadas en 350 y 690 cm^{-1} [50]. Este desplazamiento detectado que transita desde 702 cm^{-1} hasta 690 cm^{-1} , es la única diferencia que existe entre los espectros Raman de la ferrihidrita [43] y la

maguemitita [50]. Aquí queda patente la dificultad de trabajar con estos tamaños de partícula y con compuestos tan similares estructuralmente.

A continuación, se estudia el rango térmico comprendido entre 800 y 960 °C. Las dos primeras muestras investigadas en este apartado poseen las mismas características morfológicas y estructurales que las anteriores, es decir, mesetas planas con una altura de $\sim 700\text{ nm}$ tratadas a 800 °C y 900 °C. En cambio, a partir de 960 °C se emplean recubrimientos más homogéneos y de menor espesor debido a que el tamaño de partícula crecido posee una intensidad Raman óptima para ser caracterizado correctamente mejorando la relación señal/ruido. En la Figuras 5.23a-c se representan las micrografías ópticas medidas con el sistema CRM donde se observan las diferencias al utilizar velocidades de extracción mayores (800 y 900 °C) o menores (960 °C).

De nuevo, se realizan varios microbarridos en varias zonas de las muestras para comprobar su homogeneidad composicional. En las Figuras 5.24a-c quedan indicadas una de las áreas de estudio. Del análisis de los datos recogidos solamente se distingue un espectro Raman para cada muestra probando su homogeneidad en cada temperatura de tratamiento. Se integra la banda Raman localizada alrededor de 700 cm^{-1} que es la que mayor intensidad posee y se calcula la imagen de intensidad Raman en el plano XY (Figuras 5.24d-f). En este caso no se presentan medidas de AFM realizadas con este equipo ya que las dos primeras muestras poseen las mismas características morfológicas y superficiales que las anteriores y no se llega a obtener una información relevante para comparar con las otras muestras con un espesor mucho menor. Este AFM acoplado al sistema CRM tiene la ventaja de poder estudiar la misma zona estudiada mediante ambas microscopias, pero posee una resolución en profundidad mucho menor que el otro AFM empleado. La menor resolución de este equipo queda compensada con la posibilidad de barrer áreas de hasta $25 \times 25\text{ mm}^2$. Una vez que se observa que son muestras muy planas (Figuras 5.4-5 y 5.19i-l) y teniendo en cuenta la ruta sintética diseñada, estas partículas no emergen de la matriz como sí ocurre en el capítulo anterior, por lo que tiene menos sentido realizar medidas de AFM con este equipo.

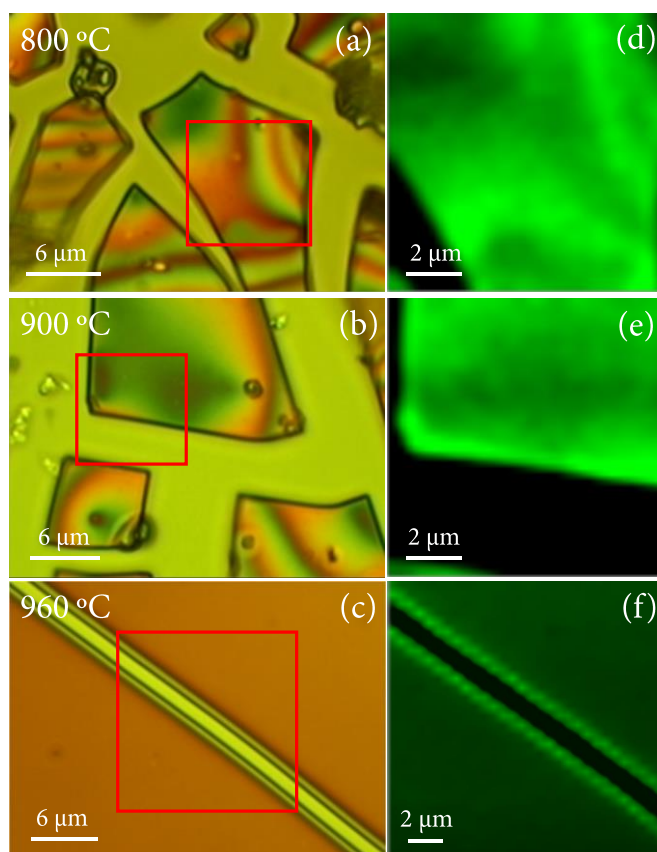


Figura 5.23. (a-c) Micrografías ópticas de las películas sintetizadas a 800, 900 y 960 °C; (e-h) Imagen de intensidad Raman en el plano XY del área recuadrada de color rojo en las Figuras (a-c), adquiriendo espectros Raman cada 200 nm con un tiempo de integración de 5 s. El rango de integración elegido para el cálculo de la imagen de intensidad comprende desde 660 cm^{-1} hasta 750 cm^{-1} .

Además, a partir de estas temperaturas de tratamiento, los efectos producidos por la reacción de la oblea de silicio son muy notorios y la morfología y calidad del recubrimiento están condicionadas por esto. De hecho, en la muestra tratada a 1200 °C se aprecia un ordenamiento superficial debido a la modificación estructural del sustrato (Figura 5.26c). En principio, esto no debería ser un gran problema para el análisis ya que se realiza un estudio composicional del recubrimiento y solamente se usa la oblea de silicio como soporte de la muestra. Pero es evidente que las primeras capas de la muestra que están en contacto con la oblea de silicio soportan una difusión del silicio considerable a partir de 1200 °C formando seguramente algún silicato en estas zonas [51]. Los espectros Raman promedio calculados a partir de las Figuras 5.23d-f se presentan en la siguiente Figura 5.24:

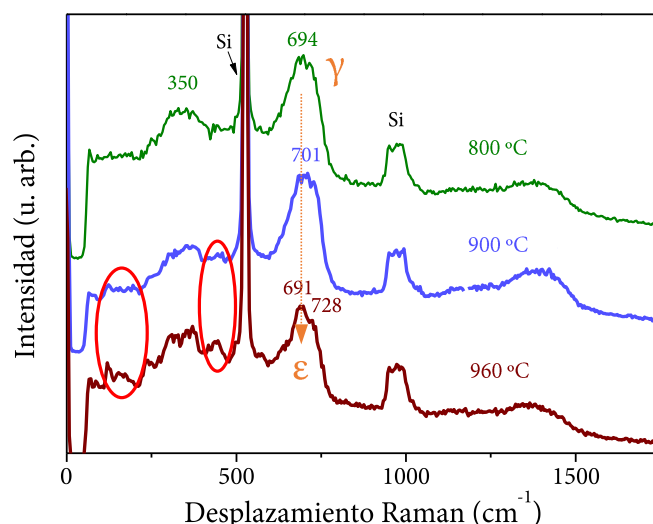


Figura 5.24. Espectros Raman promedio calculados a partir de la imagen de intensidad Raman adquirida en el plano XY de la Figuras 5.23d-f asociadas a las muestras preparadas a 800 °C (color verde), 900 °C (color violeta) y 960 °C (color marrón).

El espectro Raman de la muestra tratada a 800 °C corresponde, al igual que la de 700 °C, a la fase maguemita en tamaño nanométrico [50]. Con el aumento de la temperatura de densificación se obtiene mayor intensidad y estrechamiento de las bandas. A partir de 900 °C se empieza a definir el espectro Raman característico de la fase ϵ -Fe₂O₃ con el nacimiento de nuevos modos Raman claramente visibles en los rangos espectrales 100-200 cm^{-1} y 450-500 cm^{-1} (indicados con elipses de color rojo en la Figura 5.24) [15]. Como gran parte de los modos Raman son coincidentes en posición, son necesarias medidas magnéticas que ayuden a esclarecer los límites térmicos en los que aparecen los distintos polimorfos de óxido de hierro III. En las Figuras 5.25a-b se representan los ciclos de histéresis magnéticos adquiridos a temperatura ambiente con un campo magnético máximo aplicado de 50 kOe con un sistema SQUID. El ciclo de la muestra sintetizada a 800 °C posee las mismas características superparamagnéticas que en el caso de 700 °C pero con un aumento notable en la imanación de saturación. Este valor asciende desde ~0.5 emu/g hasta los ~6 emu/g en el caso de 800 °C. Como se aprecia en el recuadro de la Figura 5.25a, comienza a abrirse el ciclo de histéresis y poseer coercitividad a partir de 900 °C, signo de que comienza a formarse ϵ -Fe₂O₃. El ciclo de histéresis magnético de 900 °C sí que llega a saturarse a 50 kOe pero en el de 960 °C quedan evidenciadas las propiedades magnéticas de la fase ϵ -Fe₂O₃ con unos valores de saturación típicos si son comparados con otros trabajos en película delgada [52].

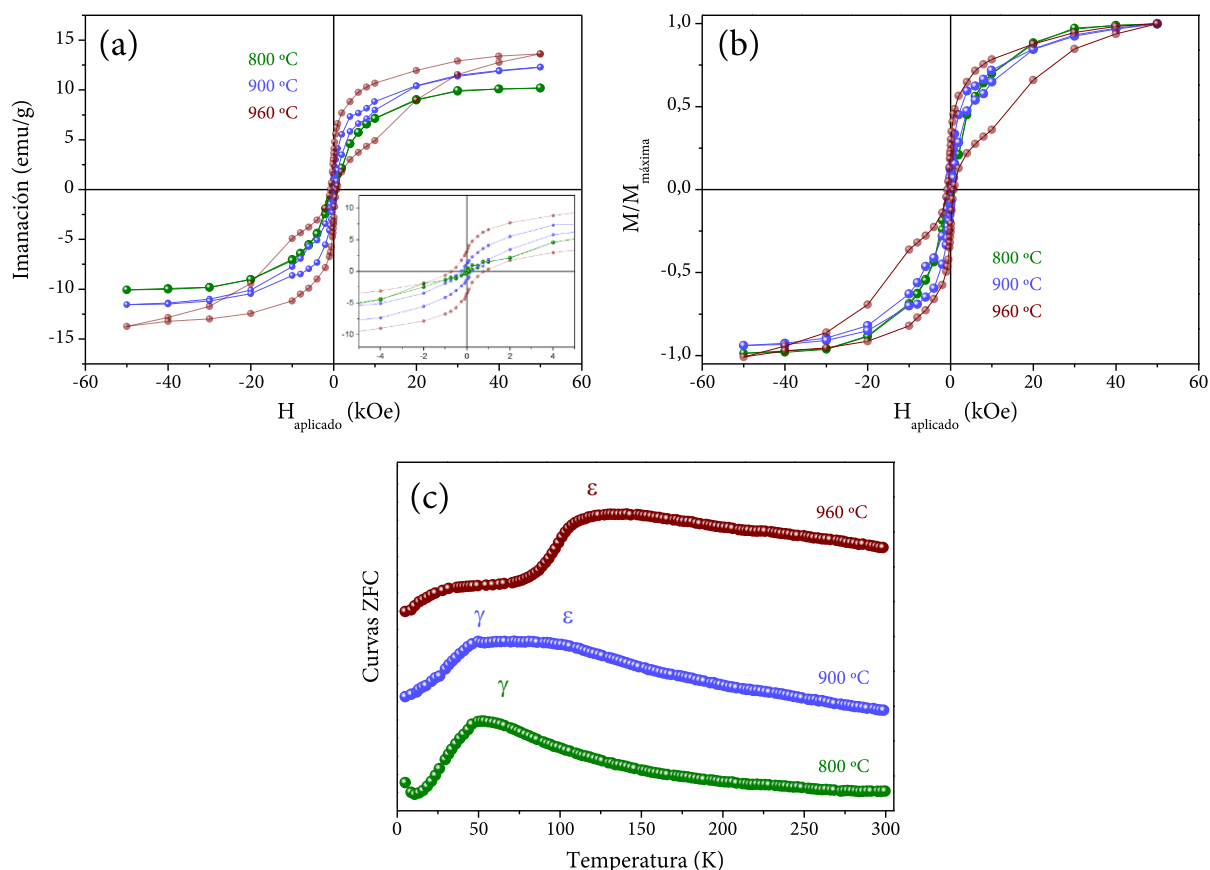


Figura 5.25. Ciclos de histéresis magnéticos medidos a 300 K donde está corregido el efecto diamagnético del sustrato de silicio sin normalizar (a) y normalizados al máximo valor en cada muestra (b). El recuadro de la Figura (a) representa en detalle la zona del origen de ordenadas; (c) Curvas ZFC recogidas en el rango 5-300 K donde se detectan diferentes transiciones magnéticas.

Las curvas ZFC correspondientes a las temperaturas de síntesis de 800, 900 y 960 °C se muestran en la Figura 5.25c. En 800 °C se observa la misma temperatura de bloqueo característica de la maguemitita en torno a 50 K [53]. Sin embargo, para 900 °C esta transición viene acompañada de otra en torno a 100 K. En este rango de temperaturas se sitúa la transición magnética inconmensurada de ϵ -Fe₂O₃ con tamaños cercanos a la decena de nanómetros [29]. Para dilucidar si existe una contribución correspondiente a una transición superparamagnética de la maguemitita aparte de la localizada en ~50 K, se atiende a la Tabla 5.4 donde aparecen varios tamaños de partícula promedio calculados haciendo uso de la Ecuación 5.4. Las transiciones magnéticas que se observan en la curva ZFC correspondiente a 900 °C comprenden desde 50 K hasta 100 K aproximadamente. Este rango de bloqueo corresponde a tamaños de partícula entre 3.5 y 4.5 nm. Como se observa, ligeras variaciones de las dimensiones de la nanopartícula

de maguemitita implica grandes desplazamientos de la transición de bloqueo. Por tanto, no se puede descartar que la fase maguemitita no contribuya hasta los 100 K . Lo que sí se puede asegurar es que el tamaño limitante para este polimorfo se sitúa para valores menores de 4.5 nm ya que para éste, la temperatura de bloqueo es ligeramente superior a la detectada en la curva ZFC. Por tanto, para concluir con la muestra de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, coexisten a esta temperatura tanto la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el espectro Raman de la Figura 5.24 se corresponde a la mezcla de ambos polimorfos.

A una temperatura de $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ la muestra posee otras propiedades magnéticas distintas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se distingue la transición magnética inconmensurada de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bien definida en torno a $\sim 100\text{ K}$. También se aprecia un pequeño hombro situado en torno a $\sim 25\text{ K}$ que podría deberse a nanopartículas de hematita de $\sim 5\text{ nm}$ tal y como es reportado por otros trabajos [54]. Esta contribución magnética es ínfima, pero explicaría la señal de hematita observada en el espectro Raman adquirido en la frontera de las grietas donde hay una mayor cantidad de material en comparación con el resto de la muestra (Figura 5.5). Por otro lado, no se detecta ninguna transición superparamagnética atribuida a la fase maguemitita. Por tanto, se llega a la conclusión que este polimorfo no está presente a esta temperatura de densificación.

Otro detalle que se tiene en cuenta en el análisis de los resultados es el superparamagnetismo de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Existe una gran controversia relacionada con una disminución acusada de la coercitividad en la gran mayoría de los ciclos de histéresis magnéticos presentados en otros trabajos y puede deberse a diversos orígenes. De hecho, en esta serie de muestras también ocurre este efecto a partir de $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figuras 5.27a-b). Por un lado se habla de una pequeña contribución de maguemitita remanente que no se transforma en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [55]. La contribución de este polimorfo es minoritaria y es indetectable por otras técnicas de caracterización. En otras investigaciones se dictamina que existe un rango nanométrico por el cual $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se comporta de manera superparamagnética para un tamaño $d < 7.5\text{ nm}$ [11]. Desde este valor, su coercitividad va aumentando en función de su tamaño de partícula y adquiere los 20 kOe para $d > 20\text{ nm}$. En otro trabajo se establece una temperatura de bloqueo de 20 K para nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnéticas [56]. Y finalmente, esta contribución puede provenir también de nanopartículas de hematita superparamagnéticas dado su tamaño de partícula [15,24]. Este hecho podría darse, pero sería la contribución con

menor peso en el ciclo de histéresis debido a sus bajos valores de remanencia en comparación con los de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [2]. Todos estos factores pueden influir en la coercitividad implicando no alcanzar los 20 kOe establecidos para este polimorfo a temperatura ambiente. De todas estas posibilidades, existe una que es errónea conceptualmente o al menos no es del todo correcta. Es la relacionada con la temperatura de bloqueo alrededor de 20 K [56], que en este trabajo se asigna a nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de un tamaño de $\sim 3.5\text{ nm}$. Siguiendo la misma guía que en el caso de la maguemitita, podemos establecer las temperaturas de bloqueo correspondientes a diversos tamaños de partícula para la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Con un valor teórico de la constante de anisotropía magnética del orden de $\sim 7.7 \cdot 10^5\text{ Jm}^{-3}$ [11] y haciendo uso de la Ecuación 5.4, se obtienen las siguientes temperaturas de bloqueo presentadas en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores calculados de la temperatura de bloqueo en función del tamaño de partícula para $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ siguiendo la Ecuación 5.4. Se resaltan en color rojo los tamaños de partícula que pueden intervenir en una muestra sintetizada a $960\text{ }^\circ\text{C}$.

Temperatura de bloqueo (T_B / K)	Tamaño de partícula (d / nm)
75	2
252	3
598	4
1168	5

Dado el valor tal elevado de la constante de anisotropía magnética, solamente para tamaños de unos pocos nanómetros existe una temperatura por debajo de la cual los espines están bloqueados y pueden presentar coercitividad. Sin embargo, los tamaños obtenidos en este trabajo al igual que los encontrados en la mayoría de la literatura científica, no son tan bajos y sería erróneo atribuir una transición superparamagnética a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a bajas temperaturas.

Ahora se procede a investigar el último rango de temperaturas de síntesis en el que se llega a la completa transformación de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $1200\text{ }^\circ\text{C}$. En este rango se tratan muestras a 1040 , 1100 y $1200\text{ }^\circ\text{C}$, y la morfología de los recubrimientos queda reflejada en las micrografías ópticas de la Figuras 5.26a-c. A estas temperaturas se pueden observar los efectos térmicos procedentes del sustrato donde se divisan líneas

paralelas y perpendiculares que dan cuenta de corrimientos orientados de los planos cristalinos del Si(100) (indicados con flechas amarillas en la Figura 5.26a). Estos planos de silicio orientados que sobresalen del sustrato no producen fracturas en el recubrimiento, pero sí parece que hacen tensionar la estructura cristalina de ϵ -Fe₂O₃ en las zonas planas. En los micro-barridos Raman de la muestra tratada a 1040 °C (Figura 5.26d), se distinguen dos espectros Raman distintos (Figura 5.26g). Uno está recolectado en la frontera de la grieta donde existe más cantidad de material y otro se recoge en la zona plana. En los dos se aprecia el espectro Raman de ϵ -Fe₂O₃ mezclado con hematita pero la relación de intensidades de los modos Raman es distinta. Esto se traduce en que la zona plana existe menor cantidad de hematita y las bandas comprendidas entre 640-750 cm^{-1} están favorecidas en intensidad y desplazadas hacia frecuencias Raman menores comparándolas con las del espectro Raman asociado a la frontera de la grieta (Figura 5.26g). Estos cambios pueden ser debidos a una orientación preferente de las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ como consecuencia de los desplazamientos de los planos del Si(100) que, al no fracturar el recubrimiento, quedan tensionadas favoreciendo unos modos de vibración más que otros. En las anteriores muestras no se distinguían tensiones o desplazamientos de los modos Raman. Allí, simplemente se detectan diferencias en la intensidad de las bandas debido a diferencias de cantidad de material. Sin embargo, en estas temperaturas sí que existen grandes diferencias estructurales que probablemente hagan modificar las propiedades magnéticas. Estos espectros Raman promedio son obtenidos a partir de la imagen de intensidad Raman integrando la frontera de la grieta y la zona plana separadamente (Figura 5.26g). Debido a que las partículas poseen un mayor tamaño, las bandas aparecen más resueltas que a temperaturas de síntesis inferiores y se pueden integrar separadamente la contribución de hematita (color rojo), ϵ -Fe₂O₃ (color verde) y ϵ -Fe₂O₃ tensionada (color morado) (Figuras 5.26d-f). Los rangos espectrales elegidos respectivamente en cada caso son 1310-1340 cm^{-1} , 100-200 cm^{-1} y 665-672 cm^{-1} . Este último intervalo es estrecho debido a que si se amplía ya se incluiría también la señal de ϵ -Fe₂O₃ sin tensionar.

En la muestra tratada a 1100 °C se observan propiedades estructurales similares, pero con algunas diferencias con respecto al caso anterior. Si se compara la relación de intensidades de ambas temperaturas en la zona indicada con una elipse de color rojo en la Figuras 5.26g-h, se aprecia una disminución considerable de la cantidad de ϵ -Fe₂O₃

en la zona plana. Sin embargo, la proporción de hematita en esta zona parece no verse incrementada.

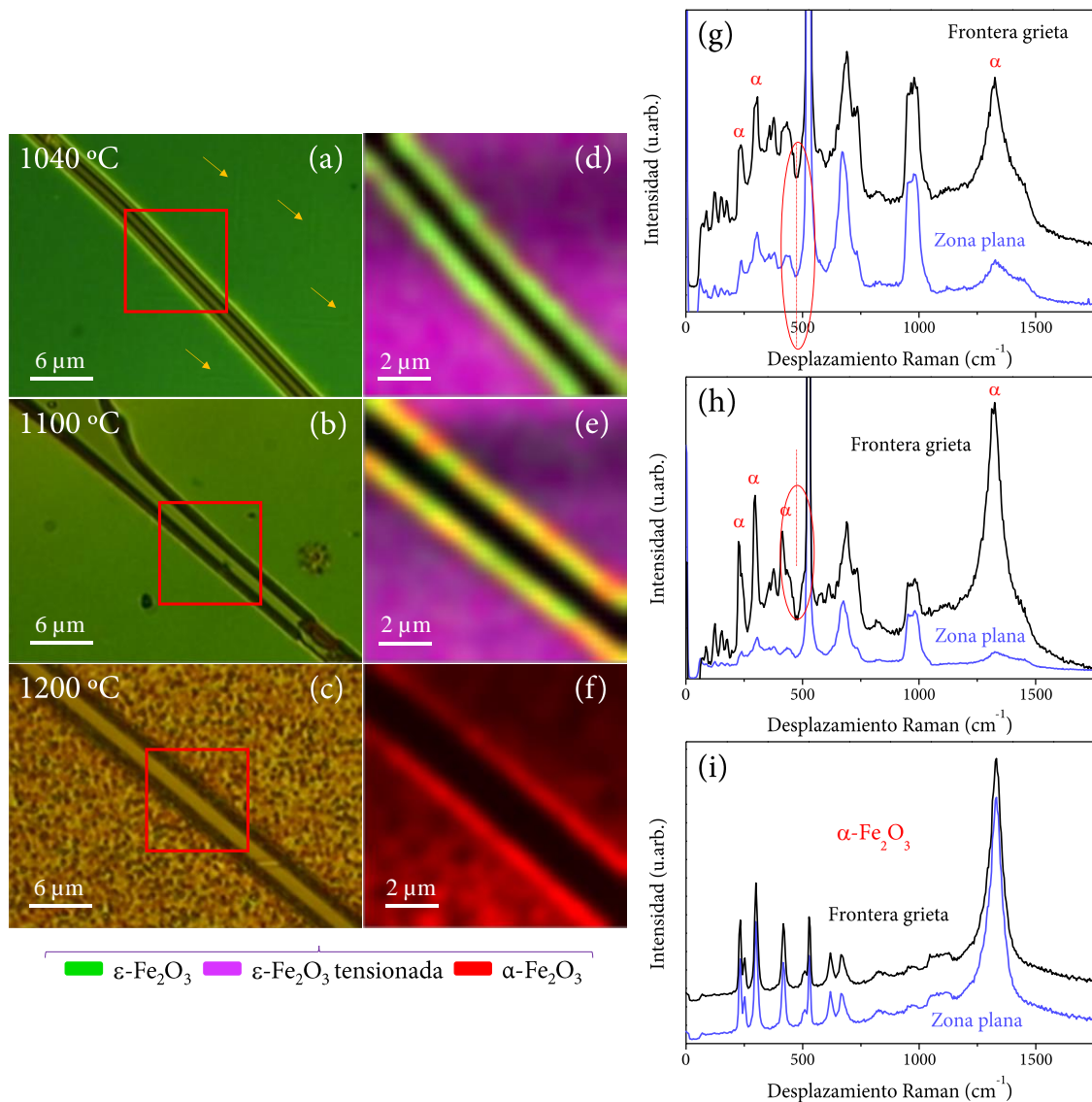


Figura 5.26. (a-c) Micrografías ópticas obtenidas con el equipo CRM de las muestras tratadas a 1040, 1100 y 1200 °C. Los recuadros de color rojo indican las zonas de estudio que se emplean para calcular la imagen de intensidad Raman en el plano XY. Las flechas amarillas de la Figura (a) indican los planos del silicio del sustrato que sobresalen del mismo debido a efectos térmicos; (d-f) Imagen de intensidad en el plano XY de la zona recuadrada de color rojo de las Figuras a-c. El rango espectral escogido para $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tensionada y hematita son respectivamente 1310-1340 cm^{-1} (color rojo), 100-200 cm^{-1} (color verde) y 665-672 cm^{-1} (color morado); (g-h) Espectros Raman promedio obtenidos a partir de las zonas planas y frontera de la grieta en cada temperatura de densificación. En estas figuras se indican con la letra griega α las bandas asociadas con la fase hematita [43].

En el espectro Raman correspondiente a la frontera de la grieta sí se aprecia cómo la hematita comienza a ser la fase predominante en esta zona estudiada ya que su intensidad se ve mejorada enormemente. Además, las bandas Raman asociadas a la hematita se estrechan signo de que su tamaño de partícula se ve incrementado en comparación con la muestra anterior. A 1200 °C los cambios morfológicos y estructurales del recubrimiento son patentes en la micrografía óptica de la Figura 5.26c. Se observa un enrojecimiento generalizado del recubrimiento que probablemente se deba al color rojizo de la hematita con tamaños de partícula mayores. Se distinguen nano-estructuraciones en las zonas planas lo que deriva en un aumento de la rugosidad superficial (Figura 5.26c). En los microbarridos realizados en el recubrimiento no se detecta la fase ϵ -Fe₂O₃ en ningún área estudiada. Solamente está presente la fase hematita y, curiosamente, no se encuentran diferencias estructurales comparando los espectros Raman promedio adquiridos en la zona plana y en la frontera de la grieta (Figura 5.26i). Por tanto, queda fijado el límite térmico en el que el polimorfo ϵ -Fe₂O₃ se convierte en su totalidad en fase hematita. En lo siguiente, se pretende correlacionar estos cambios estructurales observados mediante microscopía Raman con las medidas magnéticas a temperatura ambiente y a baja temperatura obtenidas para estas muestras.

Las Figuras 5.27a-b representan los ciclos de histéresis magnéticos correspondientes a las muestras tratadas a 1040, 1100 y 1200 °C. En el recuadro de la Figura 5.27a se aprecia cómo el ciclo de histéresis se abre, aumenta el valor de la coercitividad y no se consigue saturar la muestra bajo un campo magnético aplicado de 50 kOe en 1040 y 1100 °C. La imanación de saturación en 1040 °C alcanza el mayor valor obtenido en todas las muestras y se observa que la contribución magnética de baja coercitividad tiene mucho menos peso que en los otros casos. En cambio, para 1100 °C la saturación disminuye un factor dos, aunque posea la misma apariencia que en el caso anterior. Esto puede deberse a que la fase ϵ -Fe₂O₃ que está presente se encuentra fuertemente tensionada estando relacionada con las desviaciones observadas en las posiciones de los modos vibracionales Raman de la Figura 5.26g-h. Para 1200 °C el ciclo de histéresis vuelve a convertirse en superparamagnético y se asocia a nanopartículas de hematita menores de ~30 nm [24]. A la vista de los resultados, estas nanopartículas de hematita aunque posea una respuesta magnética un orden de magnitud menor comparándola con la de la fase ϵ -Fe₂O₃, podría tener su contribución a bajos campos desde 960 °C.

En las curvas ZFC de la Figura 5.27c se detecta la transición magnética de épsilon en torno a $115\text{-}120\text{ K}$ para las temperaturas de 1040 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta transición magnética queda desplazada hacia temperaturas mayores como consecuencia del aumento del tamaño de partícula. En $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ existe un pequeño hombro alrededor de $\sim 240\text{ K}$ que podría estar asociado a la transición de Morin de la fase hematita [30]. Esta transición se correspondería con las partículas de hematita más grandes o aglomerados de ellas que se comportan como una de mayor tamaño al estar en contacto con un material ferromagnético [57,58]. En $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se puede obtener información concluyente ya que como se observa en la curva ZFC, no se detecta ninguna transición magnética aislada y los efectos de reacción del sustrato del silicio con la muestra parecen modificar drásticamente su comportamiento magnético a baja temperatura.

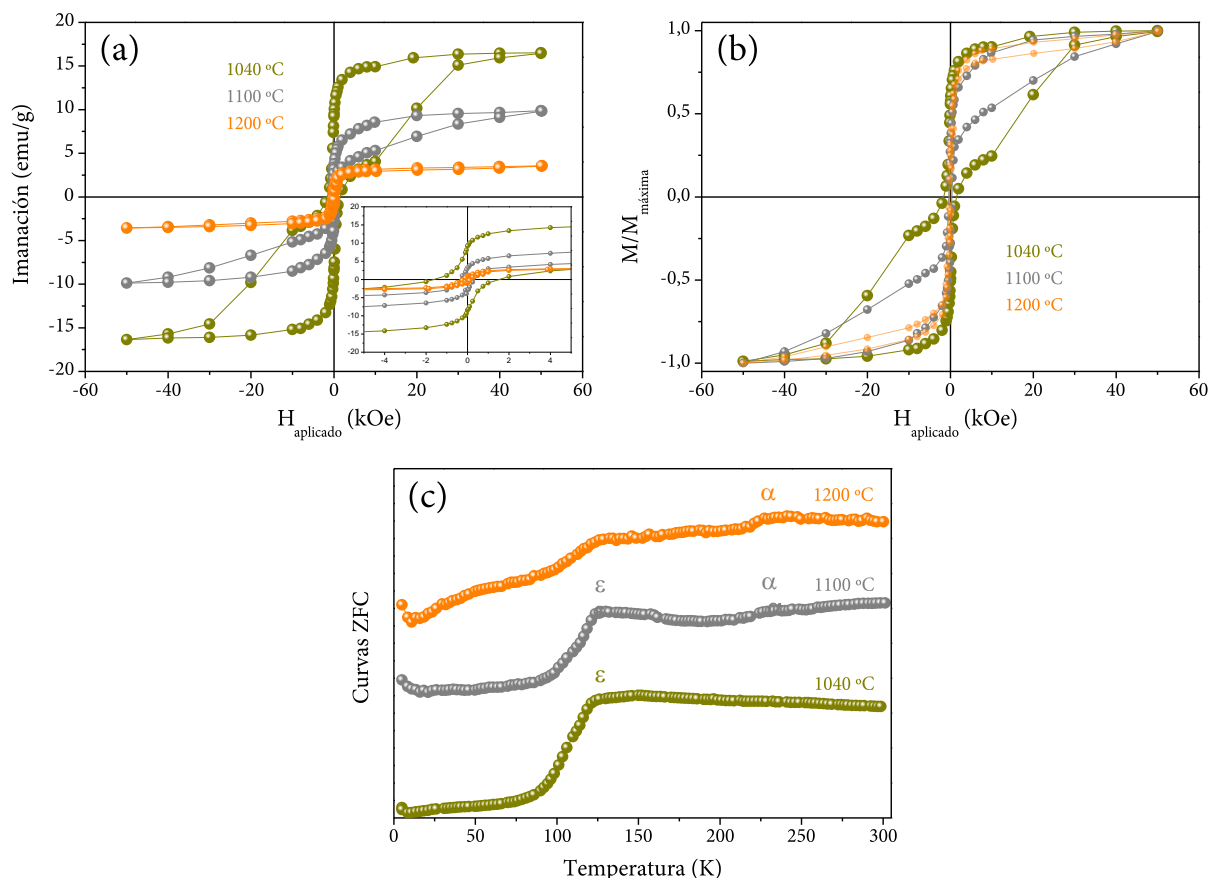


Figura 5.27. Ciclos de histéresis magnéticos recogidos a 300 K donde está corregido el efecto diamagnético del sustrato de silicio sin normalizar (a) y normalizados al máximo valor en cada muestra (b). El recuadro de la Figura (a) representa en detalle la zona del origen de ordenadas; (c) Curvas ZFC recogidas en el rango $5\text{-}300\text{ K}$ donde se detectan diferentes transiciones magnéticas.

Atendiendo a los resultados obtenidos mediante CRM, y en los ciclos de histéresis, se asigna el pequeño abultamiento en torno a $\sim 240\text{ K}$ a la fase hematita. Quedaría sin asociar el cambio de pendiente divisado alrededor de 120 K que podría deberse a la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ residual. Sin embargo, no se detecta mediante CRM ninguna traza de este polimorfo ni en el ciclo de histéresis características que lo justifiquen.

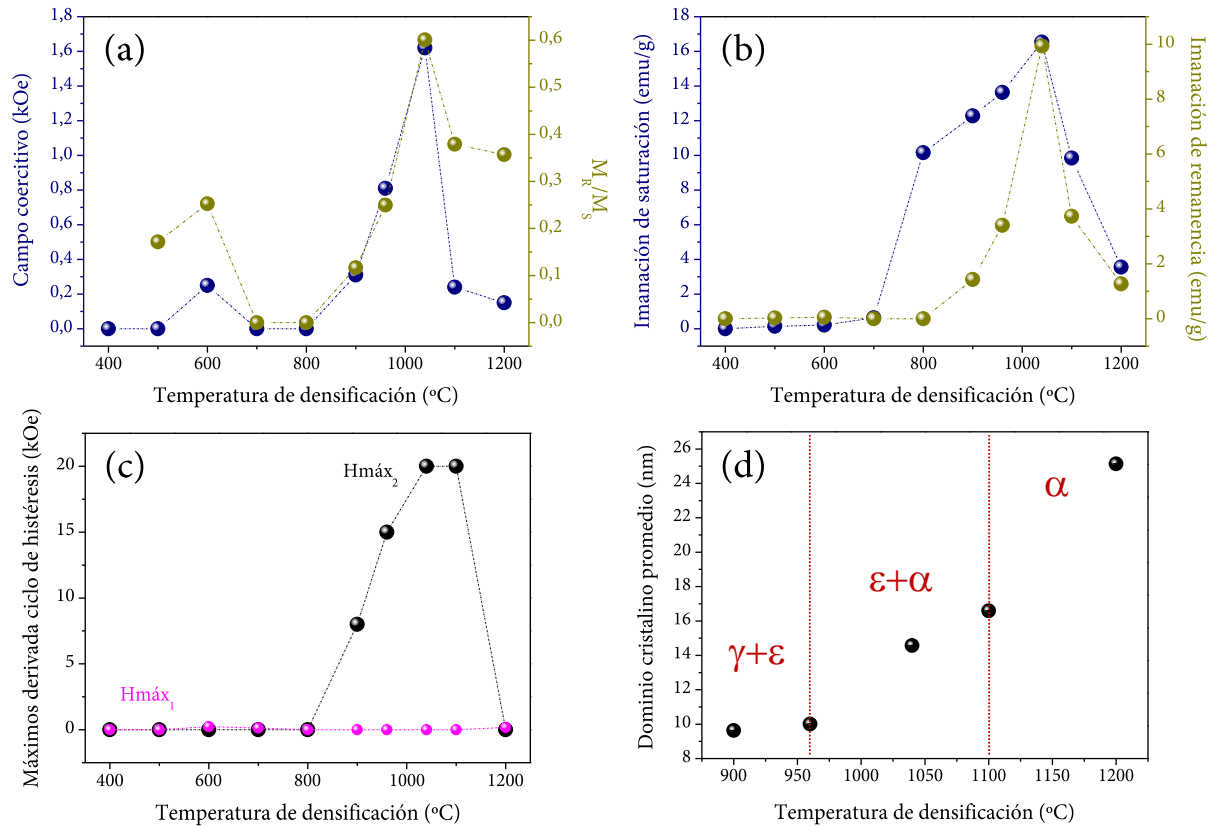


Figura 5.28. (a) Campo coercitivo total y respuesta magnética (M_R/M_S); (b) Imanación de saturación y de remanencia; (c) Máximos de la derivada de los ciclos de histéresis de las muestras tratadas desde 400 °C hasta 1200 °C; (d) Tamaño de partícula promedio de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (900-1100 °C) y de la fase hematita (1200 °C), calculado a través de la relación de Scherrer. Se dividen los rangos térmicos donde se encuentran los diferentes polimorfos.

Los valores de la imanación de saturación, respuesta magnética, remanencia y coercitividad de todas las muestras quedan englobadas en las Figuras 5.28a-c. En la Figura 5.29c se ilustran los campos coercitivos individuales procedentes de la población superparamagnética ($H_{m\acute{a}x_1}$) y de la población ferromagnética ($H_{m\acute{a}x_2}$) que aporta coercitividad a la muestra. Esto se calcula cogiendo los valores de los máximos que aparecen en la derivada del ciclo de histéresis (no mostrados aquí). Para correlacionar estas propiedades magnéticas con los dominios cristalinos se realizan medidas XRD en

incidencia rasante con una longitud de onda monocromática λ de 0.609 \AA en la línea de SpLine BM25B localizada en el ESRF (Grenoble, Francia). Esta línea está diseñada para medir propiedades estructurales de películas monocristalinas o con una alta calidad cristalina. Por tanto, debido a que las muestras tratadas por debajo de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ contienen nanopartículas de unos pocos nanómetros inmersas en una matriz de sílice amorfa, dificulta la medida y no se consigue obtener una señal adecuada para obtener el tamaño de partícula. Para el resto de muestras, el tamaño de dominio cristalino se calcula mediante la relación de Scherrer y quedan representados en la Figura 5.28d.

De la Figura 5.28a se desprende que la respuesta magnética y la coercitividad están correlacionadas. Sus valores están cercanos a cero hasta que alcanzan los $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ donde se incrementan sus valores. Esta pequeña coercitividad observada no se sabe su origen ya que en este rango térmico se encuentra ferrihidrita que es paramagnética y maguemitita que es superparamagnética a temperatura ambiente. Después se observa una disminución y a partir de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ comienzan a subir drásticamente ambos parámetros coincidiendo con el nacimiento de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tamaño de partícula promedio de $\sim 9 \text{ nm}$ (Figura 5.28d). En $1040 \text{ }^{\circ}\text{C}$ es donde se adquiere la mayor respuesta magnética y coercitividad siguiendo esta receta sol-gel con un tamaño de partícula promedio de $\sim 15 \text{ nm}$ (Figura 5.28d). A partir de $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ la contribución magnética residual se asocia a la fase hematita con un tamaño de partícula de $\sim 25 \text{ nm}$ (Figura 5.28d).

La imanación de saturación y remanencia separadamente tienen un comportamiento similar aumentando en magnitud cuando la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aparece y disminuyen abruptamente su valor cuando sólo está presente la fase hematita. Es interesante la tendencia que posee el valor de $H_{\text{máx}_2}$ en la Figura 5.28c. En un ciclo de histéresis magnético quedan englobadas todas las poblaciones magnéticas y no se distinguen unas de otras si no se realiza la derivada para saber cuáles son sus campos coercitivos individuales. $H_{\text{máx}_2}$ representa la fracción magnéticamente dura, es decir, la asociada a la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Aquí se detecta un aumento drástico desde $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta alcanzar los 20 kOe teóricos [11] en 1040 y $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para tamaños de partícula comprendidos aproximadamente entre 15 y 17 nm (Figura 5.28d). En $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ este parámetro cae a cero lo que indica la ausencia de esta fase de alta coercitividad.

5.4.3. Caracterización estructural mediante XAS de las muestras sintetizadas entre 25 y 1200 °C

Para culminar este estudio de crecimiento de la fase ϵ -Fe₂O₃, se realizan medidas de XAS en el borde Fe-K α (7112 eV) en la línea SpLine BM25A. El objetivo de estas medidas es estudiar la evolución del entorno químico del Fe en función de la temperatura de tratamiento y correlacionarlo con los resultados obtenidos con las técnicas empleadas anteriormente. Los espectros EXAFS en el espacio k de las películas obtenidas a diferentes temperaturas de síntesis se muestran en la Figura 5.29. El primer espectro (empezando por la parte inferior) se corresponde con la muestra sin tratar y si se compara con la tratada a 300 °C, se observan cambios estructurales muy acusados ya que a esta temperatura todavía se encuentran grupos orgánicos ligados a los cationes férricos. En el rango comprendido entre 300 y 600 °C, que es donde se observa la presencia de ferrihidrita, no se detectan desviaciones estructurales apreciables comparadas con las de 300 °C. Pero a partir de esta temperatura, parece que surge otra contribución a la señal oscilatoria (indicada con flechas rojas) que coincide con la detección de maguemitita a 700 °C (Figuras 5.24-25).

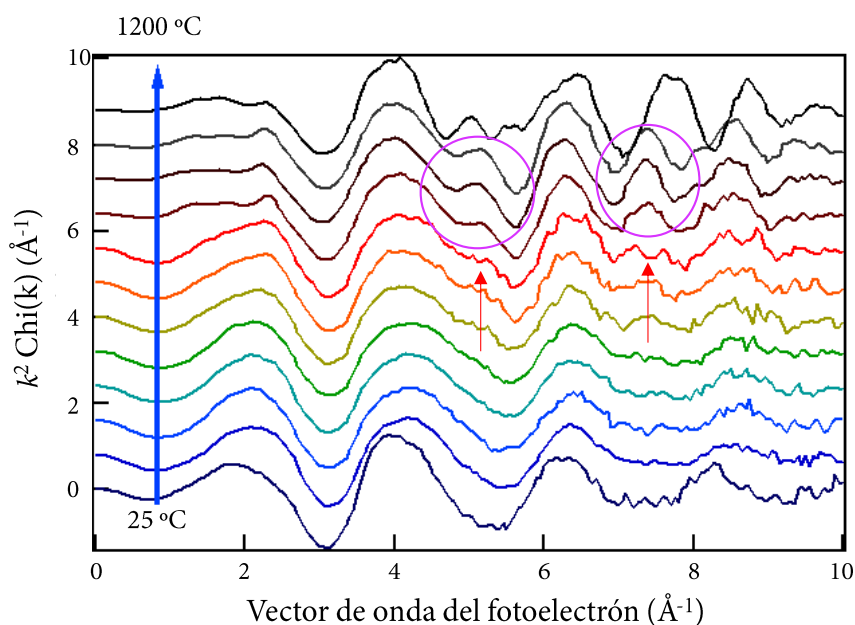


Figura 5.29. Espectros EXAFS representados en el espacio k de las películas tratadas desde 25 °C hasta 1200 °C. Las flechas rojas indican ligeras variaciones estructurales detectadas a partir de 700 °C. Los círculos de color violeta muestran el rango del vector de onda donde se detectan mayores cambios estructurales.

El espectro de 800 °C no muestra variaciones estructurales con respecto al anterior y a partir de 900 °C comienzan a surgir cambios que son más acusados en 960 °C modulando la señal EXAFS (señalados con un círculo de color violeta en la Figura 5.29). Se recuerda que a la temperatura de 900 °C se observan modos Raman asociados a la fase ϵ -Fe₂O₃ (Figura 5.24) y aparece junto a la transición superparamagnética asociada a la fase maguemita, la transición magnética inconmensurada de la fase ϵ -Fe₂O₃ (Figura 5.26) con un tamaño de dominio cristalino promedio de ~ 9 nm (Figura 5.28d). En el espectro final adquirido a 1200 °C, el espectro oscilante es muy distinto de los anteriores y puede ser indicativo de la formación de una nueva fase. En esta temperatura se observa hematita mediante CRM (Figura 5.26), pero las medidas magnéticas no son tan esclarecedoras (Figura 5.27) y no se puede descartar que se forme una nueva fase formada por la difusión del silicio proveniente del sustrato.

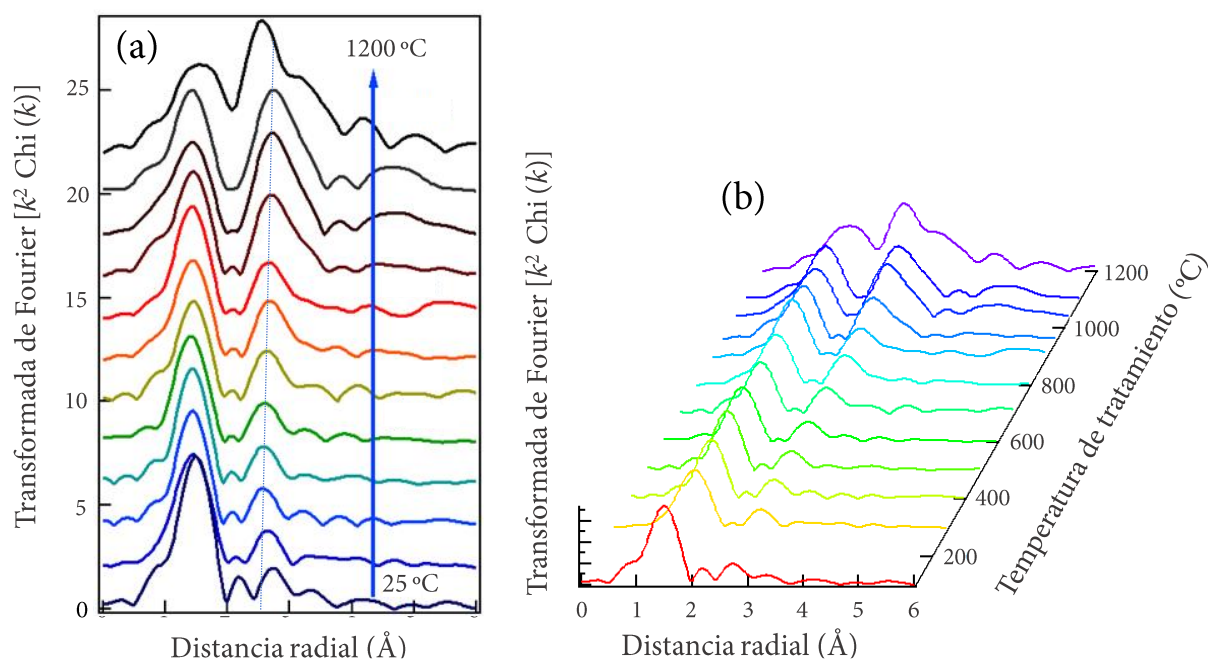


Figura 5.30. Transformada de Fourier de los espectros EXAFS representados en el espacio real en cascada (a) y en perspectiva (b) de las películas tratadas desde 25 °C hasta 1200 °C. Se añade una guía visual de color azul en torno a 2.5 Å para observar la pérdida de simetría de la segunda capa.

El análisis de Fourier de la señal oscilante EXAFS proporciona información de la estructura local en el espacio real. En la Figura 5.30 se representan la transformada de Fourier de los espectros EXAFS para todas las temperaturas descritas. En este caso, las diferencias en la estructura local detectadas son más intuitivas. La intensidad de la

primera capa que está asociada a las primeras distancias Fe-O y la ausencia de una segunda capa a la temperatura de 25 °C se justifica con la falta de orden cristalino a corto alcance debida, probablemente, a la presencia de los compuestos orgánicos que están presentes. Esta intensidad es muy pronunciada y puede deberse a diferentes ambientes químicos (diferente especiación) o un gran desorden estático. Según aumenta la temperatura de tratamiento, se observan grandes cambios en la evolución de su estructura cristalina como el nacimiento de la segunda capa a partir de 300 °C entorno a ~ 3 Å. Siguiendo la guía vertical de color azul de la segunda capa se puede discernir cómo esta capa deja de ser simétrica a partir de 600 °C y nace una tercera capa. Estas capas están relacionadas con las distancias Fe-Fe y coinciden con el aumento del orden cristalino a corto alcance. La intensidad de la segunda capa se ve incrementada por el aumento del orden cristalino que alcanza su máximo a 900 °C coincidiendo con la aparición de la fase ϵ -Fe₂O₃. Respecto a este espectro EXAFS calculado, cuando la temperatura de tratamiento aumenta unos pocos grados hasta 960 °C, la tendencia de la intensidad relativa entre las dos primeras capas cambia claramente y la segunda capa empieza a ser más intensa que la primera. Desde 960 °C hasta 1100 °C la estructura parece permanecer estable hasta que la temperatura alcanza los 1200 °C donde se observan abruptos cambios estructurales.

Los espectros XANES recogidos en la Figura 5.31 clarifican la evolución química a lo largo del tratamiento térmico hasta alcanzar los 1200 °C. Aquí se representan los espectros de las muestras tratadas desde 25 °C hasta 1200 °C. En este apartado se analiza la presencia y forma del pre-pico, la forma y la intensidad del borde de absorción y las resonancias adicionales localizadas después de este borde. El pre-pico ya aparece en la muestra sin tratar y se mantiene presente en prácticamente todas las temperaturas de densificación. Sin embargo, la forma del espectro cambia completamente sugiriendo un drástico cambio químico en la muestra tratada a 1200 °C.

La evolución del borde de absorción puede seguirse fácilmente en función de la temperatura (Figura 5.31). Los espectros XANES desde 25 °C hasta 700 °C presentan diferencias muy sutiles entre ellos. Se trata de un borde de absorción muy ancho que no va seguido de segundas resonancias cuya explicación reside en la naturaleza de las partículas nanométricas con poco orden cristalino en este rango de temperaturas. Cuando se transforma la ferrihidrita en maguemitita a partir de 600 °C es cuando

comienza a estrecharse este borde y surge una segunda resonancia (indicada con una flecha roja en la Figura 5.31). A medida que aumenta la temperatura de síntesis, el máximo del borde de absorción continúa estrechándose y se desplaza ligeramente a menores energías, mostrando las características típicas de la fase ϵ -Fe₂O₃ (indicada con una flecha azul en la Figura 5.31), tal y como se representa en la Figura 5.15. A partir de 1100 °C, se aprecia el doble pico característico de la hematita justificando que es ésta la fase predominante a estas temperaturas [34].

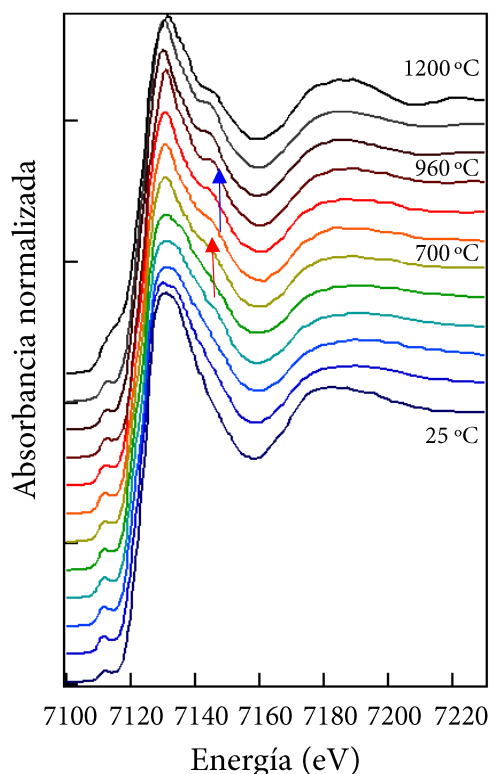


Figura 5.31. Espectros XANES dispuestos en cascada de las películas tratadas desde 25 °C hasta 1200 °C. La flecha de color rojo/azul indica el nacimiento de la segunda resonancia correspondiente con la aparición de la fase γ -Fe₂O₃/ ϵ -Fe₂O₃ en las muestras a partir de 700/900 °C.

5.5. Resumen y principales conclusiones

En la primera parte de este trabajo se diseña una receta sol-gel en presencia de un polialcohol (glicerol) para obtener recubrimientos homogéneos y continuos de sílice sobre sustratos de Si(100) donde están embebidas nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃. El glicerol es un compuesto completamente orgánico con una longitud de tres enlaces de carbono y que, dado su pequeño tamaño, facilita la formación de partículas de ϵ -Fe₂O₃ de unos

pocos nanómetros que alcanza el mayor grado de pureza posible en forma de película delgada. Este polialcohol rodea a la micela precursora de óxido de hierro de manera estérica y actúa como un agente complejante impidiendo la agregación entre partículas para promover el crecimiento de la fase ϵ -Fe₂O₃. Posteriormente, se realiza una exhaustiva caracterización de muestras tratadas a 960 °C mediante CRM, AFM, XRD, TEM, espectroscopía Mössbauer y XAS. Los resultados revelan que se trata de películas planas, compactas y que poseen una gran densidad de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ con tamaños comprendidos entre 7 y 15 nm. El porcentaje nominal de ϵ -Fe₂O₃ en la muestra es del 100% detectándose una proporción ínfima de hematita en las fronteras de las grietas producidas durante el proceso de densificación.

Dada la pureza de la muestra, se estudian sus propiedades magnéticas a baja temperatura y se detecta una transición magnética localizada entre 60-125 K. Esta transición es relativamente ancha y se atribuye este efecto a que la distribución del tamaño de partícula, aunque sea estrecha (7-15 nm), se encuentra en un rango en el que las propiedades magnéticas de ϵ -Fe₂O₃ cambian abruptamente con una diferencia de unos pocos nanómetros de tamaño. Para partículas de tamaños menores de 7 nm se comportan de manera superparamagnética y según aumentan sus dimensiones, se incrementa la coercitividad de las mismas hasta llegar a los 20 kOe a temperatura ambiente para partículas de ~20 nm.

Una vez conocidas las propiedades estructurales y magnéticas de esta muestra tratada a 960 °C, se estudia la evolución estructural que siguen las nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ a través de la transición magnética inconmensurada tipo onda cuadrada con un máximo alrededor de 100 K mediante un experimento XAS en función de la temperatura. Los resultados de esta investigación correlacionan las distorsiones estructurales locales de los iones férricos con el colapso del campo coercitivo a través de un acoplamiento magneto-estructural a lo largo de la transición, donde los cationes en coordinación tetraédrica y octaédrica se someten a diferentes distorsiones locales con diferente magnitud. Estas distorsiones estructurales son más intensas en las posiciones tetraédricas y se propone que estas interacciones locales son el origen de la transformación estructural de largo alcance donde ϵ -Fe₂O₃ transita desde un estado con un orden magnético inconmensurado, hasta otro colineal ferrimagnético para temperaturas mayores de ~100 K. Esto se consigue estudiar mediante el análisis de la

zona EXAFS de los espectros XAS calculando el DWF en función de la temperatura desde 10 K hasta 300 K.

En la segunda parte de este capítulo se lleva a cabo un estudio del crecimiento de las partículas de óxido de hierro embebidas en un recubrimiento de sílice (con espesores comprendidos entre 200-700 nm) sobre un sustrato de Si(100), en función de la temperatura de tratamiento desde 400 °C hasta 1200 °C. Aquí se establecen los límites térmicos por los que la micela precursora de óxido de hierro transita estructuralmente pasando por diferentes compuestos. Debido a las características similares que presentan los distintos óxidos y oxihidróxidos de hierro con un tamaño de unos pocos nanómetros, se requieren nuevamente medidas tanto estructurales como magnéticas. La correlación entre los resultados procedentes de CRM, AFM, XRD y SQUID esclarece la naturaleza de los compuestos por los que va transformándose la micela precursora de óxido de hierro. Esto es, cuando se evaporan los excedentes de agua y grupos alcohólicos procedentes de los procesos de hidrólisis y policondensación, se forma ferrihidrita con diferentes tamaños de partícula comprendidos entre 1-6 nm dado que se detectan diferentes transiciones superparamagnéticas desde 50 K hasta 210 K. Esta ferrihidrita queda estabilizada hasta una temperatura de 600 °C con un tamaño de partícula de 8-10 nm ya que se observa claramente la transición de Néel en torno a 240 K. Desde este punto comienza a convertirse en maguemita distinguiendo diferentes transiciones superparamagnéticas bien definidas en ~16 y ~50 K, coexistiendo ambos compuestos hasta 700 °C. A partir de 800 °C solamente se detecta maguemita y en 900 °C es donde empieza a formarse ϵ -Fe₂O₃. Esto queda evidenciado con el nacimiento de los modos Raman atribuidos a la fase ϵ -Fe₂O₃ junto con el aumento de la coercitividad y la presencia de la transición magnética inconmensurada con un máximo en torno a 100 K. Los tamaños de dominio cristalino promedios calculados para la fase ϵ -Fe₂O₃ comprenden desde ~9 nm hasta ~17 nm, obteniéndose para las muestras tratadas a 1040 y 1100 °C, los valores más elevados de imanación de saturación, remanencia y coercitividad. Estos poseen su máximo valor a 1040 °C. A 1200 °C ya no se detecta la presencia de ϵ -Fe₂O₃ y la única fase dominante en la muestra es hematita.

A partir de 1040 °C se observan modificaciones estructurales venidas de corrimientos de los planos del silicio de la oblea. Estos cambios provocan tensiones en la red cristalina de la fase ϵ -Fe₂O₃ modificando la relación de intensidades de los modos

vibracionales así como la posición de las bandas Raman. Por último, estos resultados se complementan con medidas XAS de este conjunto de muestras observando cambios estructurales tanto en los espectros XANES como EXAFS en las temperaturas de síntesis donde nacen los diferentes compuestos de óxido de hierro quedando correlacionados con los demás resultados obtenidos.

5.6. Referencias del capítulo V

- [1] Zboril R., Mashlan M. and Petridis D. Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications, *Chemistry of Materials* **14**, 969–982 (2002)
- [2] MacHala L., Tucek J and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [3] Kim C. E., Yoon J. S. and Hwang H. J., Synthesis of nanoporous silica aerogel by ambient pressure drying, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **49**, 47–52 (2009)
- [4] Rao A. V. and Kulkarni M. M., Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels, *Materials Chemistry and Physics* **77**, 819–825 (2002)
- [5] Ohkoshi S-I., Sakurai S., Jin J. and Hashimoto K., The addition effects of alkaline earth ions in the chemical synthesis of ϵ -Fe₂O₃ nanocrystals that exhibit a huge coercive field, *Journal of Applied Physics* **97**, 8–11 (2005)
- [6] Sakurai S., Shimoyama J. I., Hashimoto K. and Ohkoshi S-I., Large coercive field in magnetic-field oriented ϵ -Fe₂O₃ nanorods, *Chemical Physics Letters* **458**, 333–336 (2008)
- [7] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martin y Marero D. and Nogues J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **98**, 1–5 (2005)
- [8] Tseng Y-C., Souza-Neto N. M., Haskel D., Gich M., Frontera C., Roig A., Van Veenendaal M. and Nogues J., Nonzero orbital moment in high coercivity ϵ -Fe₂O₃ and low-temperature collapse of the magnetocrystalline anisotropy, *Physical Review B* **79**, 94404 (2009)
- [9] Kohout J., Brazda P., Zaveta K., Kubaniova D., Kmjec T., Kubickova L., Klementova M., Santava E. and Lancok A., The magnetic transition in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles: Magnetic properties and hyperfine interactions from Mössbauer spectroscopy, *Journal of Applied Physics* **117**, 2–6 (2015)
- [10] Brazda P., Niznansky D., Rehspringer J-L. and Vejpravova J.P., Novel sol–gel method for preparation of high concentration ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **51**, 78–83 (2009)

- [11] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 1–11 (2015)
- [12] Rull F., Martinez-Frias J. and Rodriguez-Losada J. A., Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I, *Journal of Raman Spectroscopy* **38**, 239–244 (2007)
- [13] Springer award thesis: Serrano A., *Modified Au-based nanomaterials studied by surface plasmon resonance spectroscopy* (2015)
- [14] Bertheville B., Bill H. and Hagemann H., Experimental Raman scattering investigation of phonon anharmonicity effects in Li_2S , *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 2155–2169 (1999)
- [15] Lopez-Sanchez J., Munoz-Noval A., Serrano A., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Perez L., Carmona N. and Rodriguez de la Fuente O., Growth, structure and magnetism of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in nanoparticle form, *RSC Advances* **6**, 46380 (2016)
- [16] Lopez-Sanchez J., Munoz-Noval A., Castellano C., Serrano A., del Campo A., Cabero M., Varela M., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Castro G. R., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Origin of the magnetic transition at 100 K in $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 485701 (2017)
- [17] Kelm K. and Mader W., Synthesis and structural analysis of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **631**, 2383–2389 (2005)
- [18] Popovici M., Gich M., Niznansky D., Roig A., Savii C., Casas L., Molins E., Zaveta K., Enache C., Sort J., de Brion S., Chouteau G. and Nogues J., Optimized synthesis of the elusive $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase via sol-gel chemistry, *Chemistry of Materials* **16**, 5542–5548 (2004)
- [19] Kurmoo M., Reh Springer J. L., Hutlova A., d'Orleans C., Vilminot S., Estournes C. and Niznansky D., Formation of nanoparticles of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ from yttrium iron garnet in a silica matrix: An unusually hard magnet with a Morin-like transition below 150 K, *Chemistry of Materials* **17**, 1106–1114 (2005)
- [20] Pearson D. H., Ahn C. C. and Fultz B., White lines and d-electron occupancies for the 3d and 4d transition metals, *Physical Review B* **47**, 8471–8 (1993)
- [21] Tronc E., Chaneac C. and Jolivet J.P., Structural and magnetic characterization of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Journal of Solid State Chemistry* **139**, 93–104 (1998)
- [22] Drbohlavova J., Hrdy R., Adam V., Kizek R., Schneeweiss O. and Hubalek J., Preparation and properties of various magnetic nanoparticles, *Sensors* **9**, 2352–2362 (2009)
- [23] Morales M. P., Serna C. J., Bodker F. and Morup S., Spin canting due to structural disorder in maghemite, *Journal of Physics Condensed Matter* **9**, 5461–5467 (1997)

- [24] Bodker F. and Morup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles, *Europhysics Letters (EPL)* **52**, 217–223 (2007)
- [25] Masina C. J., Neethling J. H., Olivier E. J., Manzini S., Lodya L., Srot V. and Van Aken P. A., Structural and magnetic properties of ferrihydrite nanoparticles, *RSC Advances* **5**, 39643–39650 (2015)
- [26] Pinney N., Kubicki J. D., Middlemiss D. S., Grey C. P. and Morgan D., Density functional theory study of ferrihydrite and related Fe-oxyhydroxides, *Chemistry of Materials* **21**, 5727–5742 (2009)
- [27] Wang X., Zhu M., Koopal L. K., Li W., Xu W., Liu F., Zhang J., Liu Q., Feng X. and Sparks D. L., Effects of crystallite size on the structure and magnetism of ferrihydrite, *Environmental Science: Nano* **3**, 190–202 (2016)
- [28] Kajcsos Z., Meisel W., Kuzmann E., Tosello C., Gratton M. L., Vertes A., Gutlich P. and Nagy D. L., ICEMS and DCEMS study of Fe layers evaporated onto Al and Si, *Hyperfine Interactions* **57**, 1883–1888 (1990)
- [29] Gich M., Frontera C., Roig A., Taboada E., Molins E., Rechenberg H. R., Ardisson J. D., Macedo W. A. A., Ritter C., Hardy V., Sort J., Skumryev V. and Nogues J., High- and low-temperature crystal and magnetic structures of ϵ -Fe₂O₃ and their correlation to its magnetic properties, *Chemistry of Materials* **3**, 3889–3897 (2006)
- [30] Cornell R. M. and Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. WILEY-VCH (1996)
- [31] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martín, Marero D. and Nogues J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **98**, 1–5 (2005)
- [32] Corrias A., Ennas G., Mountjoy G. and Paschina G., An X-ray absorption spectroscopy study of the Fe K edge in nanosized maghemite and in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposites. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* **2**, 1045–1050 (2010)
- [33] Sa J., *High-Resolution XAS/XES: Analyzing Electronic Structures of Catalysts*, CRC Press, Technology & Engineering (2014)
- [34] Piquer C., Roca A. G., Boada R., Guglieri C. and Chaboy J., Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study of nanosized nominal magnetite, *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 1332–1346 (2014)
- [35] Ravel B. and Newville M., ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537–541 (2005)
- [36] Ankudinov A. L., Rehr J. J. and Conradson S. D., Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure, *Physical Review B* **58**, 7565–7576 (1998)

- [37] Lavrentyev A. A., Nikiforov I. Y., Dubeiko V. A., Gabrelian B. V. and Rehr J. J., The use of the FEFF8 code to calculate the XANES and electron density of states of some sulfides, *Journal of Synchrotron Radiation* **8**, 288–290 (2001)
- [38] Beni G. and Platzman P. M., Temperature and polarization dependence of extended X-ray absorption fine-structure spectra, *Physical Review B* **14**, 1514–1518 (1976)
- [39] Gray D. E. and Billings B. H., *American Institute of Physics handbook*, McGraw-Hill Book Company Inc. (1972)
- [40] Yoshikiyo M., Namai A. and Ohkoshi S.-I., ϵ -iron oxide exhibiting high-frequency millimeter wave absorption, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **61**, 280–284 (2014)
- [41] Socrates G., *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, John Wiley & Sons (2004)
- [41] Castello M. L., Dweck J. and Aranda D. A. G., Thermal stability and water content determination of glycerol by thermogravimetry, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **97**, 627–630 (2009)
- [42] Demoulin A., Trigance C., Neff D., Foy E., Dillmann P. and L'Hostis V., The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings, *Corrosion Science* **52**, 3168–3179 (2010)
- [43] Bellot-Gurlet L., Neff D., Reguer S., Monnier J., Saheb M. and Dillmann P., Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media, *Journal of Nano Research* **8**, 147–156 (2009)
- [44] Guyodo Y., Subir K. Banerjee S. K., Lee Penn R. L., Burleson D., Berquo T. S. Seda T. and Solheid P., Magnetic properties of synthetic six-line ferrihydrite nanoparticles, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **154**, 222–233 (2006)
- [45] Berquo T. S., Banerjee S. K., Ford R. G., Penn R. L. and Pichler T., High crystallinity Si-ferrihydrite: an insight into its Neel temperature and size dependence of magnetic properties, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **112**, 1–12 (2017)
- [46] Hochella M. F., Lower S. K., Maurice P. A., Penn R. L., Sahai N., Sparks D. L. and Twining B. S., Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems, *Science* **319**, 1631–1635 (2008)
- [47] Pankhurst Q. A., Connolly J. and Jones S. K., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, R167–181 (2003)
- [48] Harris J. G. E., Grimaldi J. E., Awschalom D. D., Chiolero A. and Loss D., Excess spin and the dynamics of antiferromagnetic ferritin, *Physical Review B* **60**, 3453–3456 (1999)
- [49] Neel L., Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites, *Annales Geophysicae* **5**, 99–136 (1949)

- [50] Jubb A. M. and Allen H. C., Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2**, 2804–1282 (2010)
- [51] Ekambaram S., *Engineering Chemistry: Rare Topics*, Partridge Publishing (2016)
- [52] Carraro G., Barreca D., Maccato C., Bontempi E., Depero L. E., de Julian Fernandez C. and Caneschi A., Supported ϵ and β iron oxide nanomaterials by chemical vapor deposition: Structure, morphology and magnetic properties, *CrystEngComm* **15**, 1039 (2013)
- [53] Mercante L. A., Melo W. W. M., Granada M., Troiani H. E., MacEdo W. A. A., Ardison J. D., Vaz M. G. F. and Novak M. A., Magnetic properties of nanoscale crystalline maghemite obtained by a new synthetic route, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 3029–3033 (2012)
- [54] Tadic M., Spasojevic V., Kusigerski V., Markovic D. and Remskar M., Formation of ϵ -Fe₂O₃ phase by the heat treatment of α -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposite, *Scripta Materialia* **58**, 703–706 (2008)
- [55] Taboada E., Gich M. and Roig A., Nanospheres of silica with an epsilon-Fe₂O₃ single crystal nucleus, *ACS Nano* **3**, 3377–3382 (2009)
- [56] Balaev D. A., Dubrovskiy A. A., Shaykhutdinov K. A., Bayukov O. A., Yakushkin S. S., Bukhtiyarova G. A. and Martyanov O. N., Surface effects and magnetic ordering in few-nanometer-sized ϵ -Fe₂O₃ particles, *Journal of Applied Physics* **114**, 1–6 (2013)
- [57] Longo A., Wang X. L., Ruotolo A., Peluso A., Carotenuto G. and Lortz R. Effect of the polymeric matrix on the structural and magnetic properties of hematite/polymer composites. *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 1314–1316 (2012)
- [58] del Bianco L., Fiorani D., Testa A. M., Bonetti E., Savini L. and Signoretti S., Magnetothermal behavior of a nanoscale Fe/Fe oxide granular system, *Physical Review B* **66**, 174418 (2002)

Capítulo VI

6. Acción conjunta de glicerol y CTAB en la microestructuración de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ embebidas en películas de sílice sobre Si(100)

6.1. Introducción al capítulo VI

En este capítulo se detalla la fabricación de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ inmersas en una matriz de sílice depositadas sobre un sustrato de Si(100) añadiendo en la misma receta glicerol y CTAB. A lo largo del capítulo IV se trabaja con unas concentraciones molares de CTAB con las que se obtienen partículas de ϵ -Fe₂O₃ de gran tamaño, comprendido entre 200 nm y 2.2 μ m. Las partículas de mayor tamaño se encuentran dispuestas en grandes mesetas de dimensiones que oscilan entre las decenas de micras en el plano con una altura aproximada de 1 μ m. En cambio, las de menor tamaño se localizan rodeando estas mesetas. Estas variaciones tan abruptas observadas en la morfología hacen que la distribución del tamaño de partícula sea muy elevada y conduce

a la formación de recubrimientos no homogéneos tanto composicional como morfológicamente. Por el contrario, cuando se emplea glicerol en la receta sol-gel con las mismas concentraciones molares de los precursores descritos (capítulo V), se consiguen muestras prácticamente puras de nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con tamaños comprendidos entre 7-15 nm. En este caso, las nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ están distribuidas de manera homogénea formando películas compactas con una rugosidad RMS relativamente baja ($\text{RMS} < 1 \text{ nm}$).

El objetivo de este capítulo se basa en estudiar las propiedades estructurales que poseen las muestras cuando se añade tanto glicerol como CTAB al mismo tiempo. La acción combinada de un polialcohol y de un surfactante modifica notablemente la morfología de la muestra, la cual varía dependiendo del tiempo de agitación de la receta dando lugar a una microestructuración distinta en cada caso estudiado (1, 3 y 7 días de agitación magnética). Esto es debido a que la adición de estos dos compuestos conlleva un aumento considerable del tiempo de gelificación al poder encontrarse el glicerol interactuando con el grupo alcóxido, en la superficie de la micela precursora de óxido de hierro y/o incorporándose en las cadenas hidrófilas del CTAB. Este último efecto hace que queden interconectadas las micelas precursoras de óxido de hierro formando agregados de las mismas cuyos tamaños y estructuración dependen del tiempo de agitación magnética de la receta sol-gel. La estructura cristalina, composición, pureza y morfología de las muestras tratadas a 960 °C se examinan mediante SEM, AFM, CRM, XAS y espectroscopía Mössbauer. Se hace énfasis en el porcentaje nominal de los diferentes óxidos encontrados en las muestras y se analizan las diferencias encontradas entre las mismas.

Con este capítulo queda de manifiesto la importancia que posee la adición de diferentes compuestos que ayuden tanto a evitar la excesiva agregación de las micelas como a la modificación de la morfología de las mismas dando lugar a diferentes microestructuraciones que pueden ser muy relevantes, por ejemplo, si se hacen futuros estudios catalíticos donde estos parámetros son muy influyentes.

6.2. Microestructuración de nanopartículas de ε -Fe₂O₃ fabricadas por sol-gel adicionando CTAB y glicerol

6.2.1. Preparación y síntesis de las muestras

Prácticamente todos los trabajos en los que se sintetiza fase de óxido de hierro ε -Fe₂O₃ utilizan como agente surfactante de la micela precursora de óxido de hierro el CTAB [1–3]. Solamente se conoce otro estudio en el que se añade otro tipo de ligando orgánico con el que se pretende modificar su estructura cristalina o morfología [4]. Este compuesto orgánico es un disacárido compuesto por fructosa y glucosa y se denomina sucrosa. Esta investigación tiene como objetivo la formación del polimorfo beta. Se varía la concentración de sucrosa siguiendo una determinada receta y se obtienen diferentes porcentajes de fase de los polimorfos γ -, β - y ε -Fe₂O₃ calculados mediante espectroscopía Mössbauer y refinamiento Rietveld [4]. Sin embargo, los mecanismos de formación, la influencia e interacción de la sucrosa con el óxido de hierro y con la matriz de sílice no se identifican. En este caso sí que se conocen los efectos que tienen el glicerol y el CTAB en las recetas sol-gel diseñadas en los capítulos anteriores para muestras tratadas a 960 °C. Se utilizan las mismas concentraciones molares de los precursores de los capítulos anteriores así como la temperatura de densificación para poder tener una correlación composicional y de tamaño de partícula en temperatura.

Teniendo en cuenta estas premisas se pretende estudiar la evolución estructural de las micelas y de cómo se interconectan entre sí en función del tiempo de agitación magnética. Con esta interconexión se consigue que estas micelas queden unidas mediante grupos orgánicos, pero una vez formadas, no interaccionan entre sí para formar partículas de gran tamaño como se observa en el capítulo IV con la adición solamente del CTAB. Esto se consigue añadiendo el glicerol después de haberse rodeado la micela con el surfactante. Además, según avanza el tiempo de agitación, se modifica la microestructuración de la muestra debido a la interacción del glicerol con el CTAB formando redes micelares de gran tamaño.

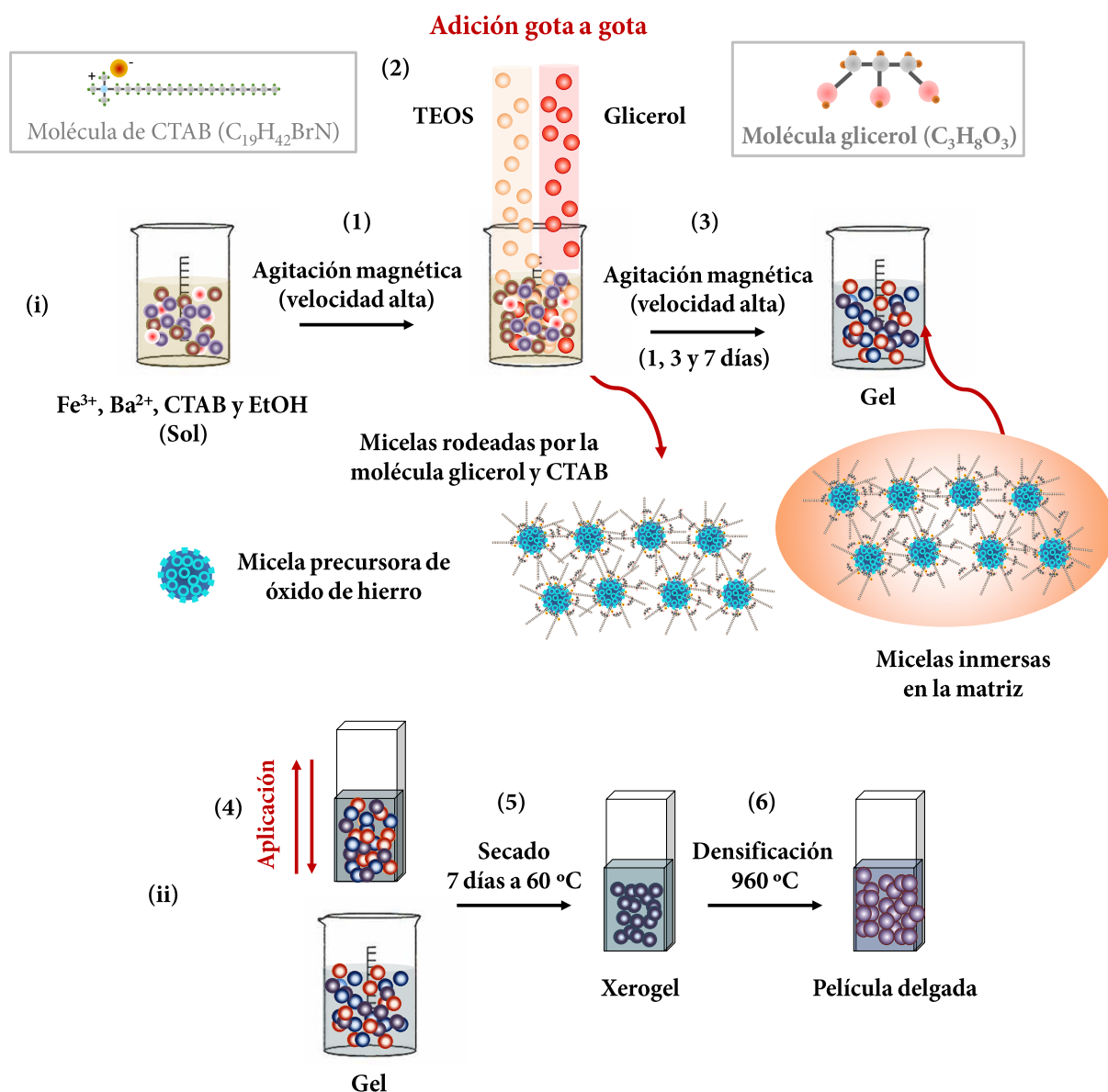


Figura 6.1. Representación de los distintos pasos para la obtención de películas compuestas por partículas de óxido de hierro añadiendo CTAB y glicerol y sintetizadas en un medio ácido. (i) Se disuelven en etanol el surfactante CTAB junto con los nitratos de bario y de hierro nonahidratado. La disolución se mantiene agitando magnéticamente y al cabo de un cierto tiempo, se añade primero el TEOS más adelante el glicerol, ambos gota a gota. La disolución resultante se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente durante 1, 3, y 7 días. (ii) Una vez transcurridos esos tiempos, se procede a su aplicación sobre un sustrato Si(100) mediante *dip-coating*. Más tarde, las muestras obtenidas se introducen en una estufa a 60 °C al aire durante 1 semana. Después se realizan los tratamientos térmicos a una temperatura de 960 °C.

La receta diseñada posee varios pasos comunes a los descritos en los capítulos IV y V. Se coge un vaso de precipitados y se añaden las sales de nitrato de hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma-Aldrich >98%) y nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$, Sigma-Aldrich >98%), junto con el CTAB ($C_{19}H_{42}BrN$, Sigma Aldrich >99%). Las concentraciones molares son respectivamente 1:0.002:0.1. Todo esto se disuelve en etanol absoluto (CH_3CH_2OH , Panreac) y se agita magnéticamente a velocidad elevada durante 15 min (Figura 6.1i). Después, se añade el TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$, Sigma-Aldrich >98%), gota a gota con una relación molar entre Fe:Si de 1:1. La velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación está soportada con unas gotas de ácido nítrico y se comprueba que el pH de la disolución es cercano a la unidad. Transcurrida una hora aproximadamente, se considera que la disolución es homogénea y se procede a añadir el glicerol ($C_3H_8O_3$, Sigma-Aldrich >99%) con una relación molar entre TEOS y glicerol de 1:1.5 respectivamente (Figura 6.1i). Cuando se añade el glicerol la viscosidad de la disolución aumenta considerablemente y el proceso de hidrólisis queda favorecido dado que el glicerol posee tres grupos hidroxilo en su estructura molecular.

La disolución se mantiene durante varios días agitándose magnéticamente con una velocidad vigorosa y se realizan recubrimientos sobre Si(100) mediante *dip-coating* cuando transcurran 1, 3 y 7 días (Figura 6.1ii). Acto seguido se procede al secado de las muestras en una estufa convencional a 60 °C durante siete días. Transcurrido este tiempo se realizan tratamientos de síntesis a 960 °C en aire con una rampa de subida de 1 °C/min. Cuando se alcanza esa temperatura se retira el calentamiento y se permite descender hasta ambiente con la inercia propia del horno.

6.2.2. Propiedades estructurales de las películas que contienen partículas de ϵ -Fe₂O₃ (CRM, SEM, AFM y XRD)

En la Figura 6.2 se presentan micrografías ópticas adquiridas con el sistema CRM correspondientes a muestras tratadas a 960 °C para los tiempos de agitación magnética de 1, 3 y 7 días. Los cambios estructurales y morfológicos son muy notorios. El recubrimiento de la muestra de 1 día no es continuo y está formado por diferentes islas de decenas de micras de extensión con alturas comprendidas entre 1-7 μm . Al tratarse de alturas tan elevadas no es posible obtener su valor mediante medidas de AFM. Para obtener su valor de forma aproximada se enfoca la muestra en una zona de la muestra

sin recubrir y se repite lo mismo centrándose en la parte más elevada. La distancia recorrida por la lente en altura queda registrada por el software de adquisición de datos del sistema CRM y aporta un valor aproximado.

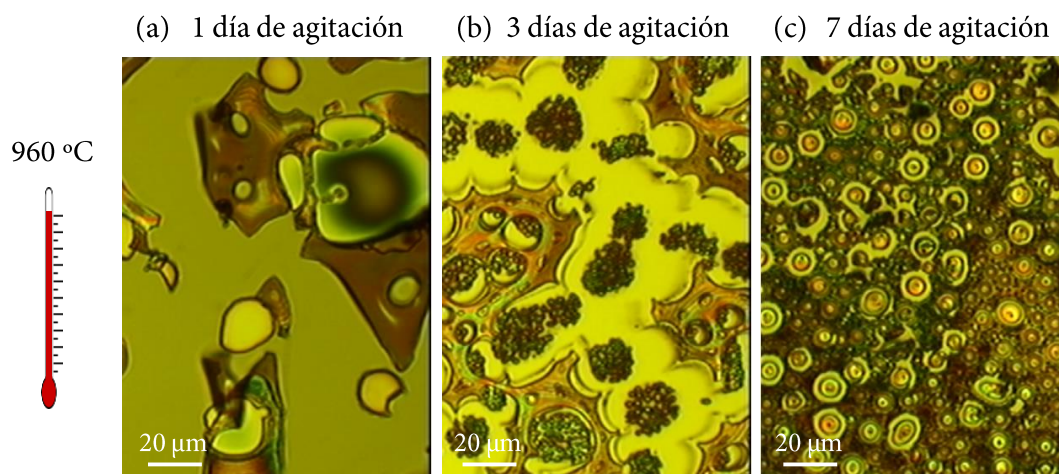


Figura 6.2. Micrografías ópticas de las muestras sintetizadas a 960 °C al aire para (a) 1 día, (b) 3 días y (c) 7 días de agitación magnética. Se mantiene la misma escala en los tres casos estudiados para resaltar los bruscos cambios morfológicos que se producen en función del tiempo de agitación.

En la muestra de 3 días desaparece la morfología irregular y se forman estructuras globulares dispuestas en forma de racimo (Figura 6.2b). Estos racimos se repiten a lo largo de la muestra y se encuentran localizados como en una especie de surcos o torrentes bien delimitados por superficies planas e irregulares. La organización de estos racimos sugiere que se desprenden de estas superficies. Por último, esas mismas microestructuras organizadas aumentan de tamaño para la muestra de 7 días y desaparece el carácter plano del resto de la superficie. En este caso, la superficie está formada por estructuras globulares de menor tamaño y se aprecia que la muestra es relativamente rugosa.

Para obtener un mayor detalle de la morfología de estas muestras se realizan análisis de SEM (Figura 6.3). Estas imágenes se adquieren con una inclinación de 60° para dar otra perspectiva de la muestra acorde con el alto grado de rugosidad observado. Con esta perspectiva se demuestra que no existen tantas zonas por recubrir en la muestra de 1 día, pero presenta un recubrimiento muy irregular sin tener una estructura bien definida. No recuerda a una muestra crecida mediante el método sol-gel recubierta mediante *dip-coating* y es curioso que se obtenga tanta disparidad en altura a lo largo

del recubrimiento dado que la velocidad de secado (extracción) se mantiene constante en todo momento. Una explicación puede ser que después de *1 día* de agitación magnética, existen fuertes diferencias de concentración dentro de la disolución y no es homogénea en su totalidad. Esto no ocurre para los casos de 3 y 7 *días* donde se tienen morfologías bien definidas.

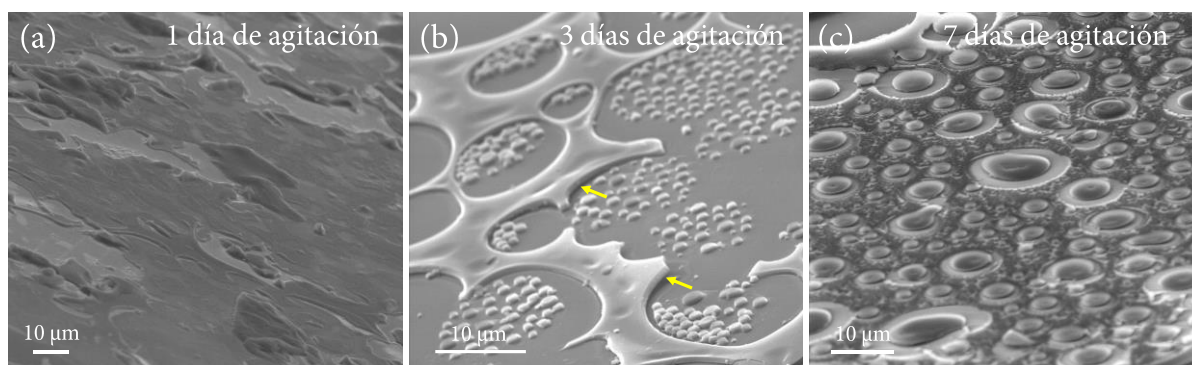


Figura 6.3. Imágenes de SEM recogidas con una inclinación de 60° con respecto al plano XY de las muestras preparadas a 960°C para (a) *1 día*, (b) *3 días* y (c) *7 días* de agitación magnética. Se indica con flechas de color amarillo las zonas donde el recubrimiento se desprende del sustrato.

Si se comparan estas muestras con las obtenidas en los capítulos IV y V sintetizadas a la misma temperatura que en estos casos, la única diferencia en la receta sol-gel es la adición conjunta del glicerol y el CTAB. Esta interacción es fuertemente dependiente del tiempo y las islas con forma globular aumentan de tamaño cuando aumenta el tiempo de agitación. Un detalle interesante con respecto la muestra de *3 días* es la buena adhesión que presentan estas islas donde en ningún punto parecen desprenderse del sustrato. Esto es contrario a lo que se observa en el resto del recubrimiento donde se detectan zonas levantadas (indicadas con flechas de color amarillo en la Figura 6.3b). Gracias a estas imágenes inclinadas con un ángulo de 60° con respecto al plano se distinguen este tipo de detalles. En este caso no se aprecian grandes diferencias en altura. Por el contrario, para la muestra de *7 días*, las islas de mayor tamaño parecen tener mayor altura que el resto del recubrimiento rugoso.

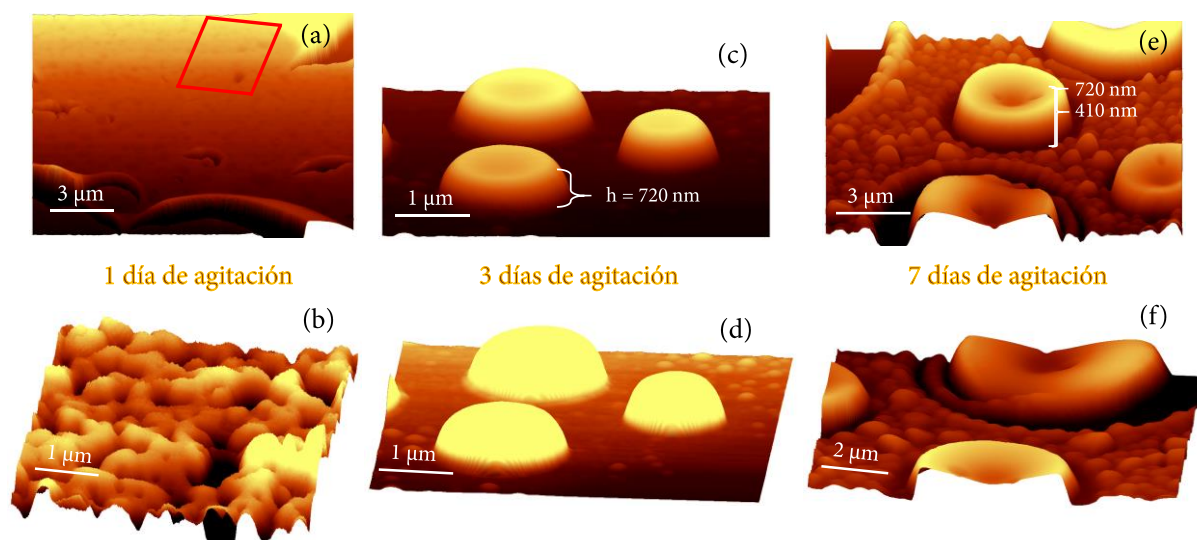


Figura 6.4. Imágenes de AFM adquiridas con el sistema CRM presentadas con perspectiva en altura para dar un grado visual de la altura real de la superficie y de las islas formadas para las muestras tratadas a 960 °C para (a) 1 día, (b) 3 días y (c) 7 días de agitación magnética. La imagen inferior de la Figura (a) representa el área barrida indicada con un rectángulo de color rojo en la imagen superior. Las imágenes de la parte inferior de las Figuras (b-c) son presentadas con otra inclinación y contraste comparado con las correspondientes figuras de la parte superior. Con ello se pretende examinar la morfología de la película.

Para finalizar con la caracterización morfológica y superficial se realizan medidas de AFM con el sistema CRM en diferentes zonas de las muestras. En la Figura 6.4 se ilustran las zonas escogidas que después se estudian mediante CRM. De nuevo, estas imágenes se presentan con una cierta inclinación para dar cuenta del relieve y rugosidad de la muestra. Para 1 día de agitación, se escoge una zona plana donde se puede apreciar como esta superficie presenta un cierto grado de porosidad. Estos poros son frecuentemente observados cuando se sintetiza una matriz de sílice amorfa crecida por el método sol-gel [5]. Los valores típicos de tamaño de poro reportados en otros trabajos están comprendidos entre 5 y 75 nm [6]. Si se examina la escala de la Figura 6.4a, se observa que estos valores son superiores. En un estudio donde se estudia la influencia del glicerol con la sílice se llega a la conclusión de que cuanto mayor es la concentración molar de glicerol con respecto al tetrametil ortosilicato (TMOS), se tiene un mayor volumen de poro, menor grado de porosidad, mayor densidad y volumen de contracción de la muestra [6]. Estos efectos parecen que son visibles en la muestra de 1 día. En las imágenes relacionadas con 3 y 7 días de agitación no se observa el carácter poroso de la matriz y la morfología se transforma completamente con la aparición de

islas y partículas que emergen de la superficie. En la muestra de 3 días de agitación se distinguen claramente islas de contorno circular con tamaños desde $\sim 300\text{ nm}$ hasta $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ de ancho con una altura de $\sim 720\text{ nm}$ y partículas que forman parte del recubrimiento con diámetros que oscilan entre ~ 190 y $\sim 540\text{ nm}$ y alturas desde $\sim 200\text{ nm}$ hasta $\sim 450\text{ nm}$ (Figura 6.4b). Para el caso de 7 días de agitación, tanto el número de islas como sus dimensiones se incrementan. Los diámetros de las islas miden entre 3.7 y $10.2\text{ }\mu\text{m}$ y poseen la misma altura que en el caso de 3 días de agitación, pero solamente en el borde. La parte superior de todas las islas presenta una depresión que apunta hacia el interior de la isla. Estas depresiones llegan a extenderse hasta los $\sim 300\text{ nm}$ de profundidad (Figura 6.4c). También, las partículas que se encuentran más superficiales aumentan en tamaño y sus diámetros comprenden desde $\sim 500\text{ nm}$ hasta $\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ con alturas entre ~ 200 y $\sim 500\text{ nm}$. Todos estos valores así como otros parámetros de medida de la rugosidad son presentados en la Tabla 6.1:

Tabla 6.1. Parámetros calculados del análisis de las imágenes de AFM adquiridas con el sistema CRM. Se añaden las alturas y los diámetros de las islas de las partículas superficiales correspondientes a 3 y 7 días.

	1 día de agitación	3 días de agitación	7 días de agitación
SA (nm)	44.1	202.1	179.5
SQ (nm)	53.8	255.9	229.3
Altura islas (nm)	-	720	720
Diámetro islas (μm)	-	0.3-5	3.7-10.2
Altura partículas superficiales (nm)	-	200-500	200-500
Diámetro partículas superficiales (nm)	-	190-540	500-1500

El valor SA mide la diferencia entre la altura de cada punto con la media aritmética de la superficie y SQ representa la desviación estándar en altura. Estos parámetros derivados del análisis de las imágenes de AFM son típicos para dar una idea de la rugosidad superficial de la muestra. Los resultados obtenidos para 1 día de agitación no son representativos para toda la muestra ya que se escoge una zona plana y la rugosidad superficial global es mucho más elevada con alturas que llegan hasta las $7\text{ }\mu\text{m}$. Para el resto de los casos, los valores de SA y SQ también son muy elevados y se detecta una

ligera disminución para 7 *días* de agitación. Todas las muestras estudiadas se alejan mucho del carácter plano obtenido si se compara con la receta sol-gel donde solamente se añade glicerol y queda evidenciada la interacción con el CTAB en función del tiempo.

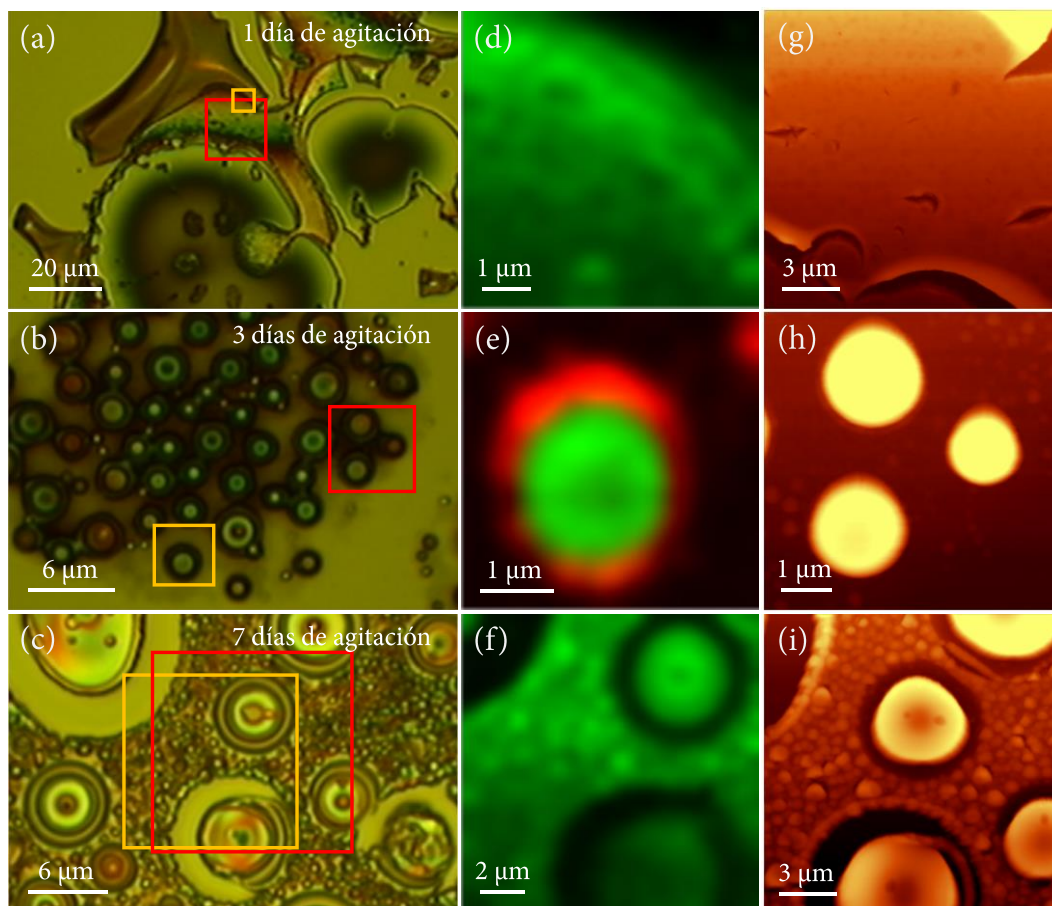


Figura 6.5. (a-c) Micrografías ópticas de las películas tratadas a 960 °C con tiempos de agitación magnética de 1, 3 y 7 *días*; (d-f) Imágenes de intensidad Raman en el plano XY del área recuadrada de color amarillo en las Figuras (a-c), adquiriendo espectros Raman cada 200 *nm* con un tiempo de integración de 5 s. El rango de integración escogido para la obtención de la imagen de intensidad comprende desde 660 *cm*⁻¹ hasta 750 *cm*⁻¹ para la fase ϵ -Fe₂O₃ (color verde) y desde 1310 *cm*⁻¹ hasta 1340 *cm*⁻¹ para la fase hematita (color rojo); (g-i) Imágenes de AFM de la superficie indicada con un recuadro de color rojo en las Figuras (a-c).

Ahora el siguiente paso es estudiar la composición de estas muestras mediante un análisis CRM en las mismas áreas estudiadas (Figura 6.5). Los resultados de los microbarridos Raman realizados sobre las áreas marcadas con recuadros de color amarillo de las Figuras 6.5a-c desvelan la presencia de la fase ϵ -Fe₂O₃ en las tres muestras examinadas. Esta fase está presente como fase mayoritaria a lo largo de todas las zonas estudiadas en los casos de 1 y 7 *días*. Sin embargo, en la de 3 *días*, su existencia está

concentrada solamente en las islas de mayor tamaño. Las partículas que forman parte del resto del recubrimiento son partículas de hematita puras [7]. Para la obtención de las imágenes de intensidad Raman en el plano XY, se integra el área del espectro Raman de la región comprendida entre 660 y 750 cm^{-1} y se le asigna el color verde a la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En el caso de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la zona espectral integrada comprende desde 1310 cm^{-1} hasta 1340 cm^{-1} y se le asigna el color rojo. Las imágenes de AFM de las Figuras 6.5g-i se corresponden con las áreas indicadas con un rectángulo de color rojo en las Figuras 6.5a-c. Estas zonas son las mismas estudiadas con anterioridad y no se añade más información que la ya descrita.

Los espectros Raman promedio calculados a partir de la integración de las imágenes de intensidad Raman se presentan en la Figura 6.6a. De estos espectros se deduce que la fase hematita también aparece de manera residual en las muestras de *1* y *7 días* dado que aparecen las bandas de la hematita superpuestas al espectro Raman de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en las posiciones 220 , 290 y 1320 cm^{-1} (Figura 6.6a). Se indican con líneas discontinuas la posición de las bandas Raman asociadas a la hematita para mayor claridad. Las líneas correspondientes a los modos Raman localizados en 220 y 290 cm^{-1} sí que coinciden prácticamente con los espectros Raman de las muestras de *1* y *7 días*. No ocurre lo mismo con los sobretonos de estas muestras que, aunque se encuentren desplazados hacia la posición del prominente sobretono de la fase hematita, no coincide espectralmente. Esto significa que la fase hematita no es la fase mayoritaria en la muestra.

Aunque estos espectros Raman presentan grandes similitudes con los espectros obtenidos para las muestras que sólo contienen glicerol correspondientes al capítulo V, no se puede asignar un porcentaje de fase preciso de los distintos polimorfos de óxido de hierro. Esto se obtendría comparando la relación de intensidades entre un modo vibracional atribuido a la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y otro asociado a la fase hematita, con la pureza calculada, por ejemplo, con microscopía Mössbauer. Pero desgraciadamente no se realizan este tipo de medidas para todas las muestras y no se mantiene ni la forma del espectro Raman ni las relaciones de intensidad entre las distintas bandas. Este argumento queda ejemplificado con el espectro Raman de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para el caso de *3 días* de agitación (Figura 6.6a). Su forma recuerda a los espectros Raman promedio correspondientes a las zonas planas de las muestras tratadas a 1040 y $1100\text{ }^\circ\text{C}$ con

glicerol (Figuras 5.26g-h). Por comparación visual, a los espectros Raman promedio de la Figura 6.6a se añade por comparación el espectro Raman correspondiente a la muestra preparada a 1040 °C (color verde). Estos efectos pueden ser consecuencia de tensiones de la red cristalina o de una orientación preferente de las partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que hace modificar el espectro Raman [8]. Por tanto, con los resultados obtenidos, no se puede correlacionar el porcentaje composicional de las fases con la relación de intensidades Raman. Esto se calcula más adelante mediante el análisis de los resultados obtenidos mediante microscopía Mössbauer y XAS.

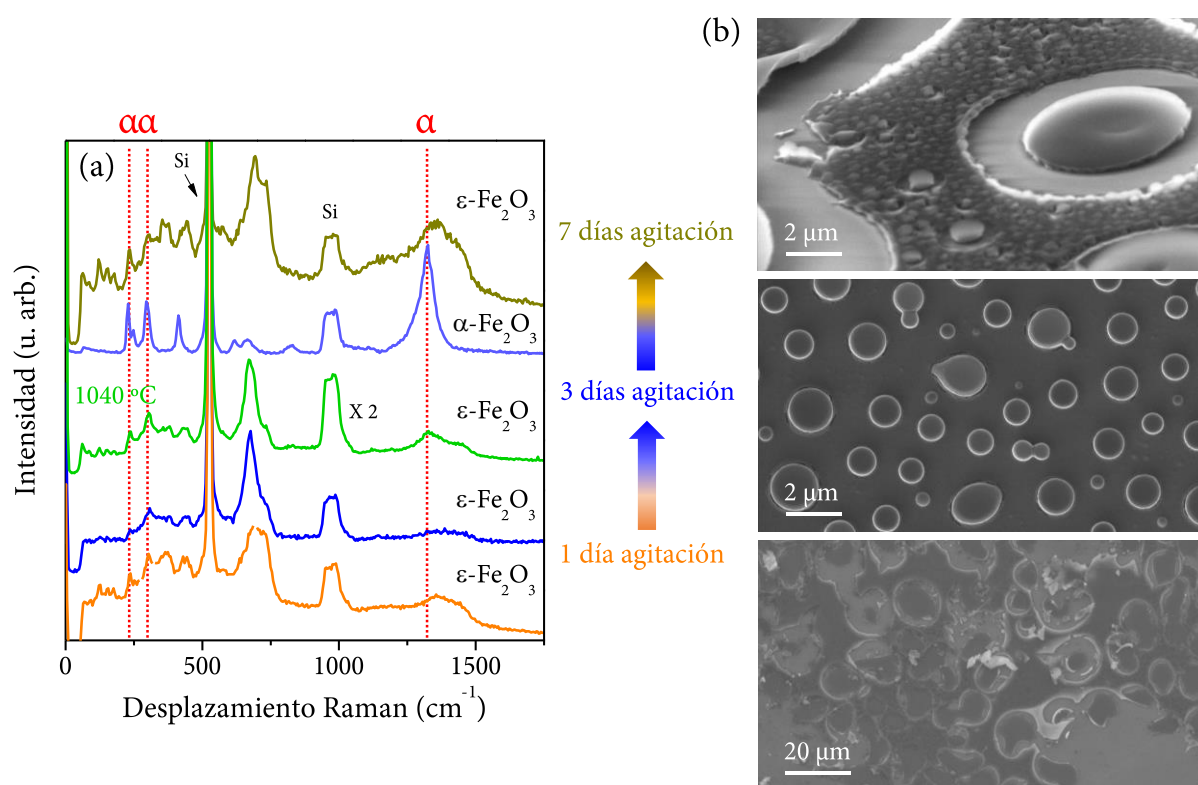


Figura 6.6 (a) Espectros Raman promedio obtenidos a partir de la imagen de intensidad Raman adquirida en el plano XY de las Figuras 6.5d-f; (b) imágenes de SEM correspondientes a las muestras sintetizadas a 960 °C con tiempos de agitación de 1, 3 y 7 días. Se añaden líneas discontinuas de color azul marcando las posiciones de los modos vibracionales asociados a la fase hematita para una mayor claridad. Por analogía con la muestra de 3 días, se incorpora también el espectro Raman promedio de la muestra tratada a 1040 °C obtenida siguiendo la receta sol-gel con glicerol descrita en el capítulo V.

En la Figura 6.6b se representan las imágenes SEM para intentar correlacionar la morfología dispuesta en estas muestras con una determinada fase de óxido de hierro o con una forma de espectro Raman en particular. Desafortunadamente no existe una

correlación entre la morfología y la composición de fase ya que la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentra tanto en las islas como en el resto de la muestra de 7 días de agitación, pero no ocurre la misma situación en la de 3 días de agitación donde solamente se localiza en las islas.

Otra posibilidad de que se forme un polimorfo u otro podría residir en la diferencia de tamaño de partícula. Cabe recordar que estos espectros Raman obtenidos para los tres casos están asociados con tamaños de partícula confinados en la nanoescala [9]. Para obtener el valor del tamaño de partícula se realizan medidas de XRD en modo de incidencia rasante para conseguir una mayor sensibilidad superficial. Se prueba con diferentes ángulos de incidencia rasante ω y se representan en la Figura 6.7 los patrones donde se obtiene una mayor relación señal/ruido.

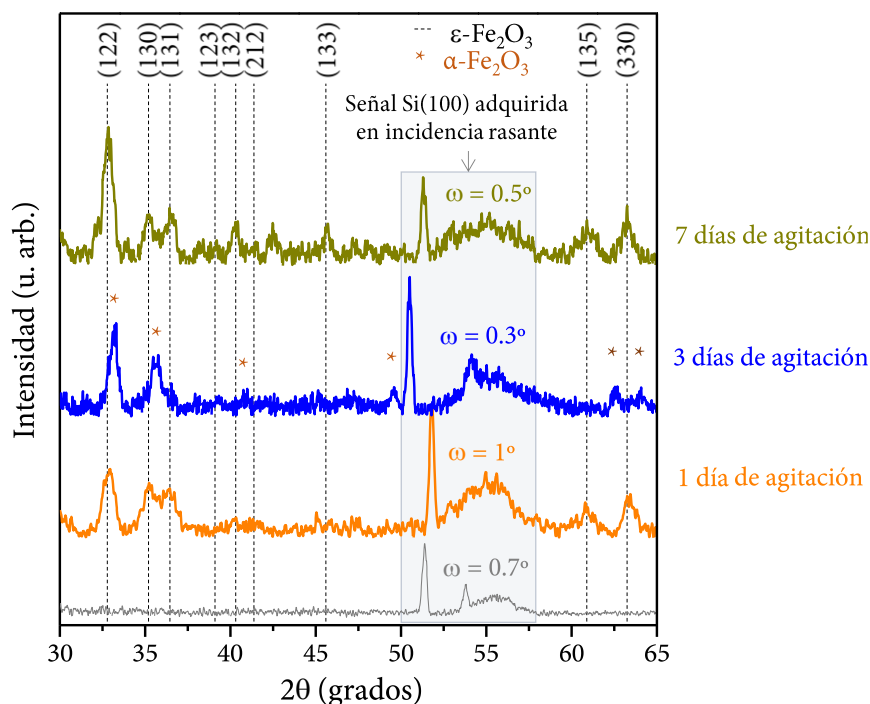


Figura 6.7. Patrones de XRD de las muestras relacionadas con 1, 3 y 7 días de agitación magnética tratadas a 960 °C. Los máximos de difracción característicos de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ quedan indexados e indicados con líneas discontinuas de color negro [10]. Los máximos de difracción atribuidos a la fase hematita se señalan con asteriscos de color rojo [11]. La zona gris sombreada se corresponde con la señal obtenida del sustrato Si(100) en condiciones de incidencia rasante con diferentes ángulos de incidencia ω dependiendo del caso.

El número de cuentas logrado en estas condiciones y con este tipo de muestras es muy bajo. Por ello, se trabaja con tiempos de integración de 12 s con un paso de 0.015°

desde 30° hasta 65° . Los máximos de difracción de los distintos patrones son muy anchos, signo de que se trata de partículas de unos pocos nanómetros y el paso escogido para las medidas podría haber sido mucho mayor. Se detecta en todos los casos estudiados un máximo intenso y estrecho seguido de un abombamiento centrado en torno a 55° . Esta contribución que está sombreada con color gris está asociada con la señal del sustrato de Si(100) en incidencia rasante ya que para las medidas de XRD de una muestra sin recubrir se obtienen las mismas características estructurales. Otra prueba de que el máximo de difracción localizado entre 50 - 52° proviene del sustrato de silicio (más intenso y estrecho del espectro), es que su posición varía cuando se modifica ω . Para cada ω estudiada se promueven diferentes reflexiones del sustrato.

Los patrones XRD correspondientes a *1* y *7 días* de agitación desvelan que la única fase presente en las muestras es ϵ -Fe₂O₃ [10]. Sin embargo, para la de *3 días* de agitación se distingue claramente la fase hematita e indicios de reflexiones de la fase ϵ -Fe₂O₃. La referencia de indicios es debida a que esta señal se encuentra prácticamente al mismo nivel de intensidad que la del fondo y coincide con las reflexiones de la hematita en otros puntos [11]. Esto hace que solamente se le puedan atribuir a ϵ -Fe₂O₃ las reflexiones correspondientes a los planos (131) y (123) (Figura 6.7). Por otro lado, el máximo de difracción de mayor intensidad para ϵ -Fe₂O₃ y hematita se sitúan en 33.05° y 33.16° respectivamente [10,11]. Este ligero desplazamiento angular se detecta en el patrón de la muestra de *3 días*. De hecho, resulta extraño que no se aprecie la contribución proveniente de la fase ϵ -Fe₂O₃ en este punto ni en los otros patrones XRD recogidos a otros ω (no mostrados aquí).

Volviendo al análisis Raman, se observa que las relaciones de intensidades de los modos Raman de ϵ -Fe₂O₃ es distinta a la de las muestras de *1* y *7 días* con respecto a la de *3 días* (Figura 6.6a). Por tanto, es posible que haya una cierta preferencia de reflexiones de unos planos frente a otros que dificulten su caracterización. Este argumento se basa en la observación de la fase ϵ -Fe₂O₃ en las medidas de CRM. De lo contrario, no se podría indexar ningún máximo de difracción a las reflexiones de los planos cristalinos de la fase ϵ -Fe₂O₃. Los tamaños de dominio cristalino se calculan mediante la relación de Scherrer con un factor de forma de *0.94* suponiendo que se trata de partículas con forma esférica. El valor obtenido para los casos de *1*, *3* y *7 días* para la

fase ϵ -Fe₂O₃ son respectivamente ~ 10.9 , ~ 12.6 y ~ 13.2 nm. Esto significa que según aumenta el tiempo de agitación magnética se obtienen tamaños de partícula mayores y que las partículas/islas observadas en las muestras de 3 y 7 días son aglomerados de nanopartículas con forma globular/circular. Como consecuencia, queda confirmado que el espectro Raman de la fase ϵ -Fe₂O₃ se corresponde con tamaños nanométricos.

En valor del tamaño del dominio cristalino correspondiente a la fase hematita detectada en la muestra de 3 días es de ~ 12.5 nm. Este resultado es muy parecido al obtenido para la fase ϵ -Fe₂O₃ y no se puede atribuir tampoco la gran presencia de hematita en esta muestra a que el tamaño de partícula sea mucho mayor comparado con el de ϵ -Fe₂O₃.

6.2.3. Análisis mediante espectroscopía Mössbauer

A continuación se analiza el entorno químico en el que los iones férricos se encuentran organizados en la estructura cristalina ortorrómbica de la fase ϵ -Fe₂O₃ y en la romboédrica de la fase α -Fe₂O₃ mediante espectroscopía Mössbauer. En la Figura 6.8 se presentan los espectros Mössbauer recolectados en modo de reflexión (ICEMS) a temperatura ambiente. De nuevo, se trata de medidas extensas en el tiempo dado que el porcentaje en peso de hierro total en el recubrimiento es del 4%. Cuando se alcanza aproximadamente $\sim 5 \cdot 10^5$ cuentas, se considera que la relación señal/ruido no se ve mejorada. Este número de cuentas se logra con un mes de continua medición para cada muestra. De los ajustes lorentzianos realizados en el espectro Mössbauer se observan 3 sextetes relacionados con la fase ϵ -Fe₂O₃ [12] en los tres tiempos de agitación establecidos, 1 sextete asociado a la fase α -Fe₂O₃ [13] solamente observado en el caso de 3 días y 1 doblete superparamagnético que se aprecia en los tres casos. Los parámetros Mössbauer derivados del ajuste se presentan debajo de su espectro correspondiente para 1, 3 y 7 días de agitación (Figuras 6.8a-c). Estos parámetros Mössbauer son el desplazamiento isomérico δ , el desdoblamiento cuadripolar 2ϵ , el desdoblamiento magnético hiperfino del núcleo férrico H y el área correspondiente a cada polimorfo.

El desplazamiento isomérico da información acerca de la valencia del hierro y de su grado de coordinación. Resulta de la interacción coulombiana entre el núcleo y la distribución de carga electrónica, y depende estrictamente de la densidad de carga

electrónica de los orbitales s , aunque esta densidad de carga se ve afectada también por los electrones de los orbitales p y d (en el caso del hierro) y los electrones de enlace [14]. El desdoblamiento cuadrupolar surge de la interacción de la densidad de carga nuclear con el gradiente del campo eléctrico procedente de otras cargas del cristal que hacen desdoblar los niveles energéticos nucleares. Este valor puede ser empleado para determinar el estado de oxidación, estado de espín, simetría y ordenamientos con distintos ligandos [14]. Si se atiende a los valores de las tablas de las Figuras 6.8a-c, se comprueba en cada caso que los resultados obtenidos para las posiciones férricas en coordinación octaédrica y tetraédrica se corresponden con los valores típicos obtenidos en otros trabajos [14,15].

Por otro lado, el desdoblamiento magnético hiperfino se produce debido a que el núcleo posee un momento magnético neto y sus niveles energéticos pueden ser perturbados en presencia de un campo magnético. Este campo magnético puede ser como el encontrado en los materiales magnéticamente ordenados o cuando un campo magnético externo es aplicado desembocando en una interacción magnética hiperfina (efecto Zeeman) [14].

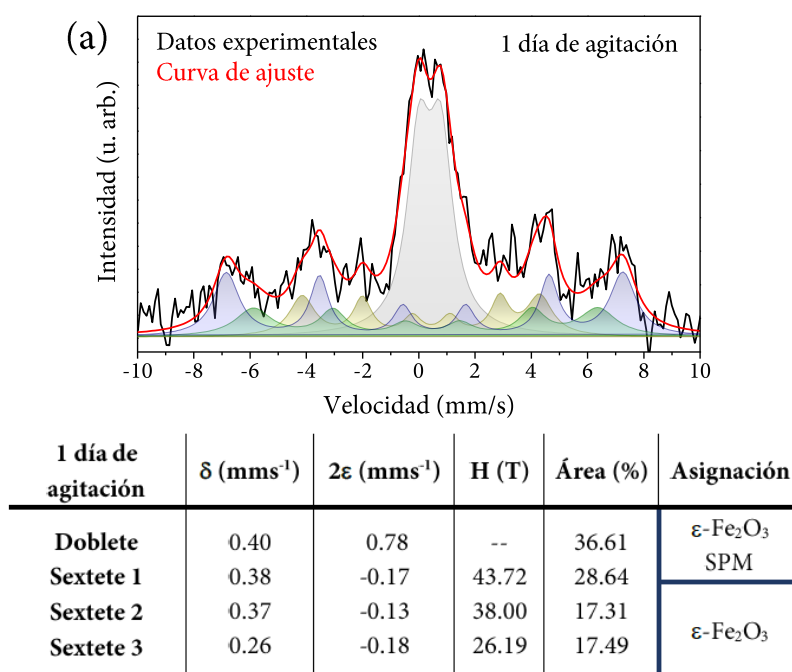
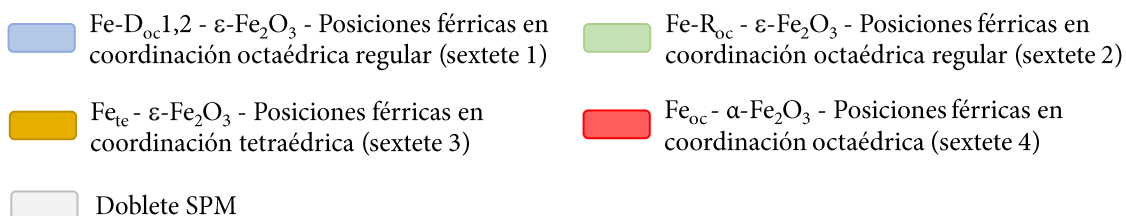
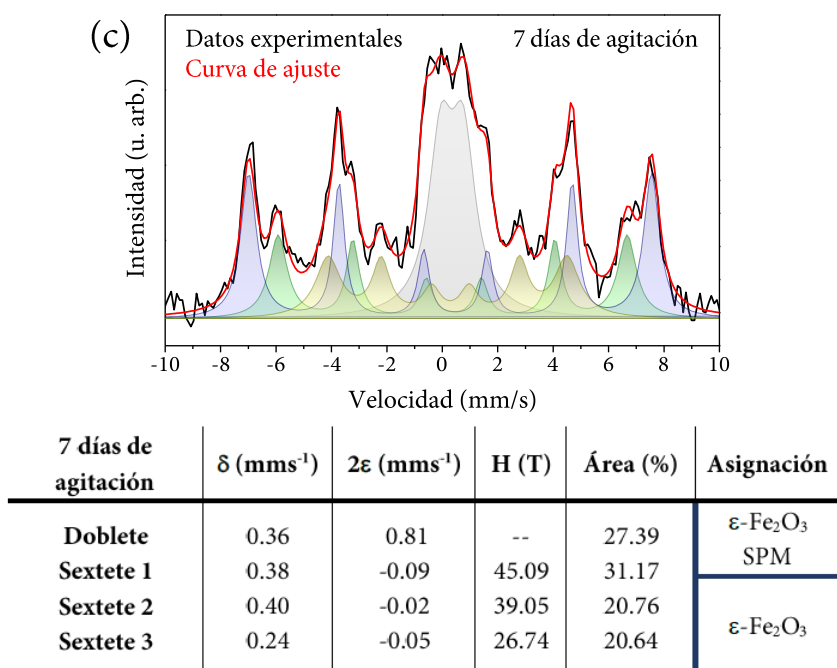
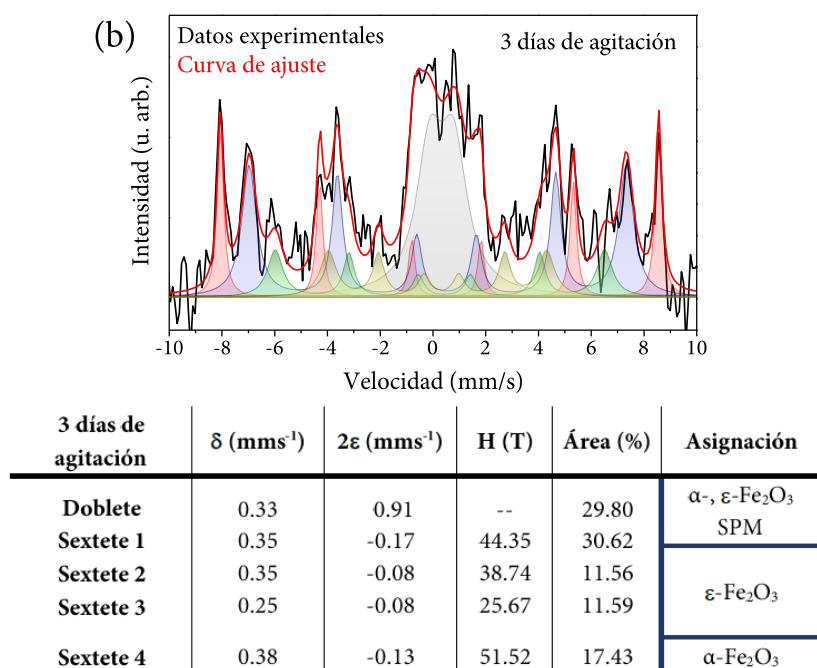


Figura 6.8a. Espectros Mössbauer recolectados en modo de reflexión a 300 K para las muestras con 1 día de tiempo de agitación magnética. (El pie de figura completo se encuentra en las Figuras 6.8b-c).



Figuras 6.8b-c. Espectros Mössbauer recolectados en modo de reflexión a 300 K para las muestras con 3 (b) y 7 días de tiempo de agitación magnética (c). Debajo de cada figura se presentan los parámetros Mössbauer obtenidos. La leyenda que aparece en la parte inferior de la figura hace referencia a cada sextete y dobleto correspondientes a las fases ϵ - y α -Fe₂O₃.

El valor del campo magnético hiperfino es distinto dependiendo del polimorfo de óxido de hierro que se tenga [12,15,16] (huella dactilar del material), y está relacionado íntimamente con la distribución del tamaño de partícula [17,18]. La relación que posee el campo hiperfino teniendo en cuenta que se tiene un sistema con anisotropía uniaxial (a lo largo del eje c para ϵ -Fe₂O₃), bajo la condición de que la energía térmica es muy baja comparada con la energía de anisotropía magnética es [19]:

$$H_{(T)} = H_0(1 - k_B T/K V) \quad [6.1]$$

Donde $H_{(T)}$ es el campo hiperfino observado en el espectro Mössbauer, H_0 es el campo hiperfino sin ninguna perturbación magnética, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, K es la constante de anisotropía magnética y V el volumen de la partícula. De esta expresión se deduce que el valor del campo hiperfino aumenta con el tamaño de partícula. Cuando el volumen sea muy elevado este término permanece prácticamente constante.

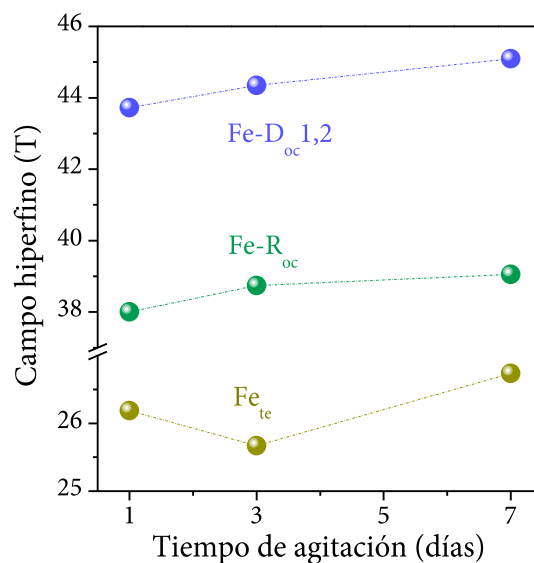


Figura 6.9. Representación del campo magnético hiperfino en función del tiempo de agitación magnética de la disolución para las posiciones férricas dispuestas en coordinación octaédrica distorsionada (Fe-D_{oc}1,2, color azul), octaédrica regular (Fe-R_{oc}, color verde) y tetraédrica obtenidas a partir del ajuste lorentziano de los tres sextetes de la fase ϵ -Fe₂O₃.

En la Figura 6.9 se representan los valores calculados para las posiciones férricas dispuestas en coordinación octaédrica distorsionada (Fe-D_{oc}1,2, color azul), octaédrica regular (Fe-R_{oc}, color verde) y tetraédrica derivados del ajuste lorentziano y se aprecia

esa tendencia cuando aumenta el tiempo de agitación, es decir, cuando aumenta el tamaño de partícula desde 10.9 nm hasta 13.2 nm . Trabajando con estas variaciones tan ínfimas del tamaño de partícula se observan cambios apreciables en el campo hiperfino dando cuenta de la sensibilidad de la técnica. Sin embargo, no se cumple esta tendencia para los Fe_{te} en el caso de 3 días. Esto puede ser debido a que el espectro Mössbauer para este tiempo de agitación es muy ruidoso y existen algunas zonas del espectro donde la curva de ajuste no sigue la formada por los datos experimentales.

El campo magnético también da información indirecta acerca de la distribución del tamaño de partícula. Los sextetes que aparecen en el espectro Mössbauer se ensanchan y colapsan hasta un doblete cuadrupolar cuando el diámetro de la partícula disminuye por debajo de un determinado valor crítico d_c . Por debajo de este valor, las partículas exhiben superparamagnetismo debido a los rápidos tiempos de relajación del sistema de espín de la partícula. La expresión para calcular este valor viene dada por [20]:

$$\tau_M = \tau_0 e^{K V / k_B T} \quad [6.2]$$

Aquí τ_M es el tiempo de la medida ($30 \text{ días} \times 24 \text{ horas} \times 3600 \text{ segundos} = 2.596.10^6 \text{ segundos}$) y τ_0 es el tiempo de precesión de Larmor del orden de 10^{-12} s . Para el caso de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el valor de K para nanopartículas de 8 nm es $7.7 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ [21]. Por analogía, en el caso de la hematita se escoge el valor calculado para el mismo tamaño de partícula y es $1.4 \cdot 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ [22]. Si se supone que la constante de anisotropía magnética permanece constante en estos rangos y se introducen estos valores en la Ecuación 6.2 se obtienen unos diámetros críticos a 300 K de 6.1 y 23.2 nm para ε - y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respectivamente. Esto quiere decir que los porcentajes calculados de los dobletes de los espectros Mössbauer de las Figuras 6.8a-c, se corresponden con tamaños de partícula por debajo de estos valores en cada caso.

En la Figura 6.10a se representa el tamaño de partícula y el porcentaje del doblete en el espectro Mössbauer en función del tiempo de agitación magnética. Como se puede observar, según aumenta el diámetro de la partícula disminuye el peso del doblete en el espectro. Es interesante también como varía la anchura de los sextetes de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en los tres casos. Con una variación del tamaño promedio de partícula de apenas 2 nm , se detecta un estrechamiento de los sextetes según aumenta el tiempo de agitación.

Aunque es cierto que varía el campo hiperfino con el tamaño de partícula, estos cambios tan abruptos parece que se deben también a que su distribución a lo largo de la muestra se ve mejorada cuando se aumenta el tiempo de agitación y a que la muestra de *1 día* presenta menos cristalinidad. Esta interpretación queda esquematizada en la Figura 6.10b. Teniendo en cuenta las fases presentes y los tamaños de partícula críticos obtenidos se propone que la muestra que posee una distribución de partícula más ancha es la de *3 días*.

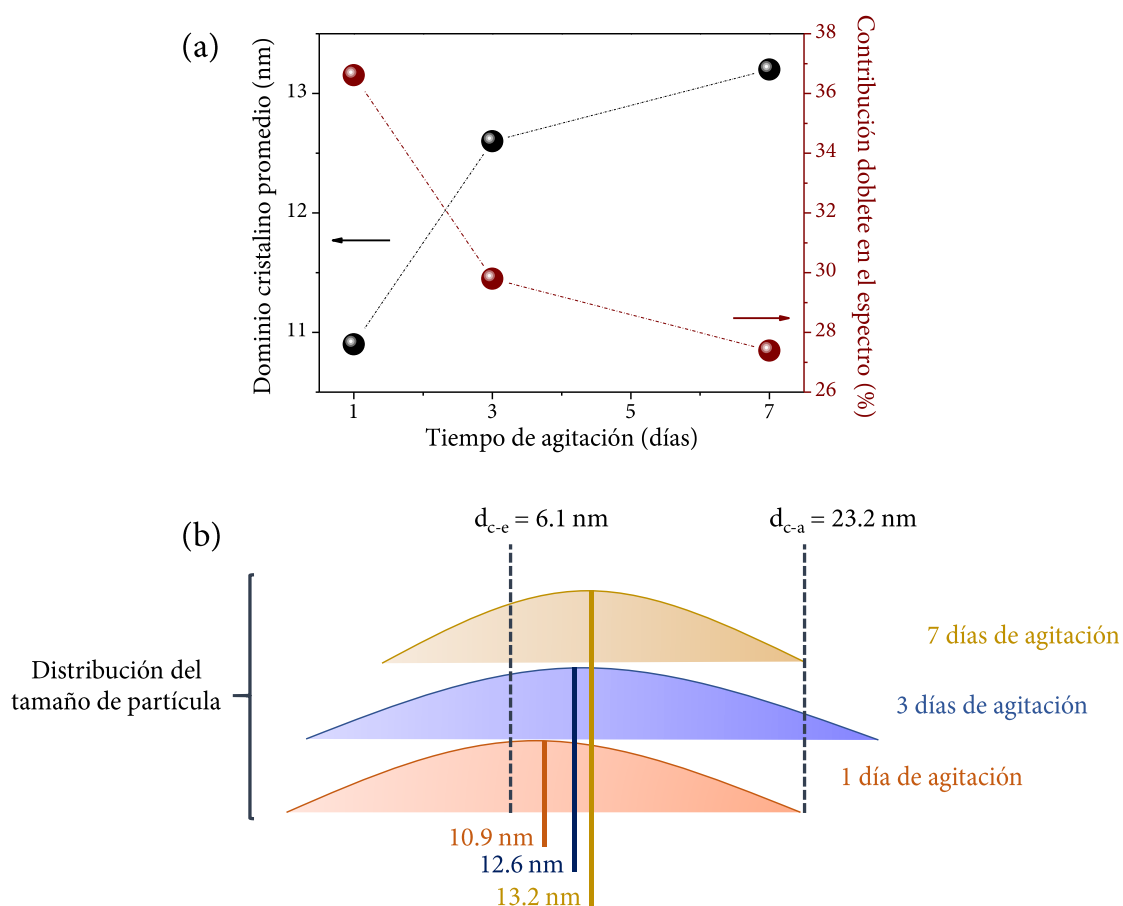


Figura 6.10. (a) Representación del tamaño de partícula y porcentaje en peso del doblete en el espectro Mössbauer en función del tiempo de agitación magnética de la disolución para *1, 3 y 7 días*; (b) Esquema de la distribución del tamaño de partícula relacionando el porcentaje del doblete superparamagnético con los tamaños críticos calculados para las fases ϵ - y α - Fe_2O_3 a *300 K*.

6.2.4. Análisis estructural mediante XAS

Para terminar con la caracterización estructural se realizan medidas XAS a temperatura ambiente en condiciones de fluorescencia en la línea SpLine BM25A en Grenoble (Francia). Con este tipo de medidas se pretende estudiar el orden de corto alcance de las muestras. En las Figuras 6.11a-b se presentan los espectros XANES correspondientes a 1, 3 y 7 días de agitación magnética. La Figura 6.11a corresponde a los espectros XANES donde la absorbancia está normalizada a la unidad, dispuestos en forma de cascada y se añaden los espectros tomados como referencia para hematita (comercial) y ϵ -Fe₂O₃ de gran pureza (nombrada como GLY_960 °C) por comparación. En la Figura 6.11b se presenta un rango de energía en detalle con todos los espectros solapados.

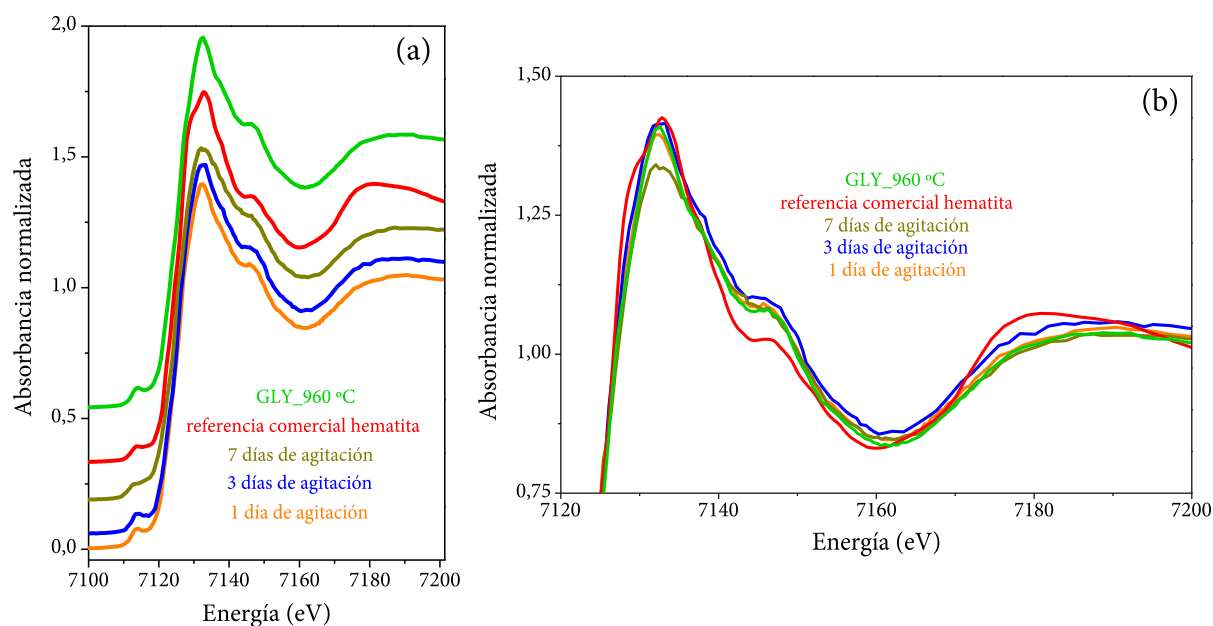


Figura 6.11. (a) Absorbancia normalizada a la unidad en la zona XANES en función de la energía de las muestras tratadas a 960 °C con tiempos de agitación de 1, 3 y 7 días dispuestos en cascada; (b) Magnificación de la zona XANES donde se aprecian diferencias entre las resonancias observadas después del borde $K\alpha$ del Fe.

De los resultados presentados en la Figura 6.11b se desprende que el espectro correspondiente a la fase hematita (color rojo), presenta grandes diferencias con respecto a los demás. El borde de absorción Fe-K es ligeramente más ancho y presenta una estructura doble-pico característica de esta fase [8,23]. Además, la segunda resonancia detectada después del borde de absorción posee menor intensidad que las

otras muestras que contienen un alto grado de pureza de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 6.11b). No se detectan grandes diferencias en la zona XANES entre las muestras de 1, 3 y 7 días de agitación y ni con la muestra GLY_960 °C, dando cuenta de que se trata de muestras con porcentajes composicionales similares.

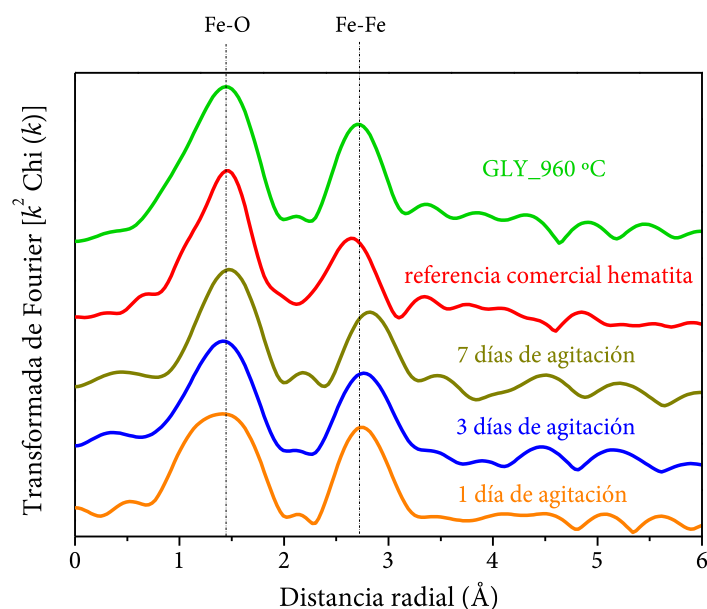


Figura 6.12. Transformada de Fourier de la zona EXAFS representadas en el espacio real en cascada de las películas tratadas a 960 °C con tiempos de agitación de 1, 3 y 7 días. Se insertan guías visuales marcando las capas de Fe-O y Fe-Fe.

En la Figura 6.12 se muestra la distancia radial de las capas relacionadas con las distancias Fe-O y Fe-Fe, primeros y segundos vecinos respectivamente, de las muestras con 1, 3 y 7 días de agitación magnética. Al igual que sucede en la zona XANES, se añaden al análisis las referencias elegidas de hematita y una muestra con un alto contenido nominal en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Si se examinan las muestras con diferente tiempo de agitación y se comparan con la muestra GLY_960 °C, se observa que presentan prácticamente las mismas características en el orden a corto alcance. En los tres tiempos se aprecia un cierto orden estructural en las distancias Fe-O (primeros vecinos) y en las distancias Fe-Fe (segundos vecinos). En relación con la hematita, se observan también las dos primeras capas que difieren en sus posiciones con respecto a las demás muestras probando que son polimorfos con estructuras cristalinas distintas. Para distancias mayores de $R > 3 \text{ Å}$, no es posible discernir claramente otras capas debido a que la señal de los fotones dispersados en estos rangos es relativamente baja en este tipo de muestras medidas en condiciones de fluorescencia.

Donde sí se observa claramente que se obtienen muestras con el polimorfo ε -Fe₂O₃ como compuesto mayoritario para los tres tiempos de agitación magnética es en los espectros EXAFS representados en el espacio k (Figura 6.14). El primer espectro (empezando por la parte superior) se corresponde con una muestra comercial de hematita y, si se compara con las demás, la modulación de la señal EXAFS es completamente distinta. La primera resonancia se relaciona con los primeros vecinos de las distancias Fe-O y éstas poseen una forma similar. Sin embargo, en el caso de la hematita, la oscilación es más estrecha estando confinada a distancias menores que en el caso de las muestras ricas en fase ε -Fe₂O₃. En las resonancias sucesivas, tanto las posiciones de los máximos como las amplitudes, difieren enormemente probando que se tratan de estructuras cristalinas distintas.

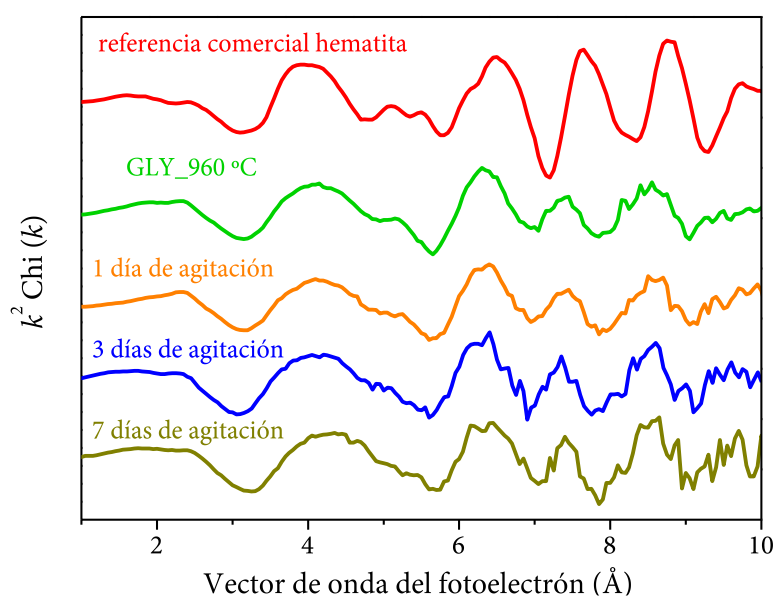


Figura 6.14. Espectros EXAFS en la representación del vector de onda k pesado en $k^2 \chi(k)$ para muestras con 1, 3 y 7 días de agitación junto con referencias de hematita (comercial) y ε -Fe₂O₃ (GLY_960 °C).

6.3. Resumen y principales conclusiones

El objetivo principal de este trabajo reside en estudiar morfológica, estructural y composicionalmente muestras que contienen alto grado de pureza de ε -Fe₂O₃ (>80%) en función del tiempo de agitación magnética de una disolución que contiene glicerol y CTAB simultáneamente siguiendo un procedimiento sol-gel. Cuando se realizan los recubrimientos sobre Si(100) y después de someter a las muestras a un tratamiento de

densificación de 960 °C, se descubren diferentes morfologías y composiciones de fase que varían en los casos de 1, 3 y 7 *días* de agitación. La morfología presente en la muestra de 1 *día* de agitación es muy heterogénea ya que se trata de recubrimientos no homogéneos con diferencias en altura muy acusadas que pueden llegar hasta las $\sim 6 \mu\text{m}$. A su vez, este recubrimiento no es completamente plano y muestra un cierto grado de porosidad propio de una matriz de sílice amorfa crecida mediante sol-gel.

Todas las zonas estudiadas mediante CRM desvelan que el polimorfo dominante en la muestra es la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con posibles trazas de hematita de manera residual. Cuando el tiempo de agitación avanza hasta los 3 *días*, la morfología cambia drásticamente hasta la formación de islas de perímetro circular que se extienden desde $\sim 300 \text{ nm}$ hasta las $\sim 5 \mu\text{m}$ con una altura media de $\sim 720 \text{ nm}$. Estas islas están compuestas por nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y están rodeadas por aglomerados de menor tamaño de nanopartículas de hematita. Aparte de estas características, también se observan partes de recubrimientos planos, pero de superficie irregular compuestos por nanopartículas de fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presentando signos de desprendimiento. A los 7 *días* de agitación, estas islas crecen en tamaño hasta las $\sim 10.2 \mu\text{m}$ en algunos casos con la misma altura promedio que la observada en la receta de 3 *días*. El resto de recubrimiento ya no es plano, sino que posee una rugosidad elevada compuestas por aglomerados de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ desde $\sim 500 \text{ nm}$ hasta $\sim 1.5 \mu\text{m}$ en extensión y alturas que oscilan entre los ~ 200 y $\sim 500 \text{ nm}$.

Los tamaños de dominio cristalino promedio para la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son 10.9, 12.4 y 13.2 *nm* respectivamente para 1, 3 y 7 *días* de agitación de la disolución. Estos se calculan mediante la relación de Scherrer analizando los máximos del patrón de XRD probando la naturaleza nanométrica de las partículas. Por otro lado, se llevan a cabo medidas de espectroscopía Mössbauer para analizar el entorno químico que poseen los cationes de hierro en las cuatro posiciones distintas que posee la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en su estructura cristalina. Del análisis lorentziano de los espectros adquiridos a temperatura ambiente se desprende que el campo hiperfino aumenta con el tamaño de partícula y que la contribución del doblete superparamagnético disminuye cuando se aumenta el tiempo de agitación de la receta. Los porcentajes nominales de fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidos son 100%, 82.5% y 100% para las muestras con tiempos de 1, 3 y 7 *días* respectivamente. Se estudia el orden cristalino a corto alcance y el entorno más íntimo de las posiciones férricas mediante experimentos XAS a temperatura ambiente en condiciones de fluorescencia.

Se comparan los espectros XANES y EXAFS obtenidos en los tres casos con muestras de referencia de hematita (comercial) y de ϵ -Fe₂O₃ (GLY_960 °C). De esta comparación se llega a la conclusión de que las muestras poseen grandes analogías con los espectros de la muestra referencia de ϵ -Fe₂O₃. De la transformada de Fourier de la zona EXAFS, se observa que se trata efectivamente de muestras ricas en fase ϵ -Fe₂O₃.

6.4. Referencias del capítulo VI

- [1] Tucek J., Zboril R., Namai A. and Ohkoshi S-I., ϵ -Fe₂O₃: An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling, *Chemistry of Materials* **22**, 6483–6505 (2010)
- [2] Gich M., Roig A., Frontera C., Molins E., Sort J., Popovici M., Chouteau G., Martín, Marero D. and Nogues J., Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **98**, 1–5 (2005)
- [3] Tucek J., Ohkoshi S-I. and Zboril R., Room-temperature ground magnetic state of ϵ -Fe₂O₃: In-field Mössbauer spectroscopy evidence for collinear ferrimagnet, *Applied Physics Letters* **99**, 2–5 (2011)
- [4] Brazda P., Kohout J., Bezdieka P. and Kmjec T., α -Fe₂O₃ versus β -Fe₂O₃: Controlling the phase of the transformation product of ϵ -Fe₂O₃ in the Fe₂O₃/SiO₂ system, *Crystal Growth & Design* **14**, 1039–1046 (2014)
- [5] Iler R. K., *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley and Sons Inc. (1979)
- [6] Rao A. V. and Kulkarni M. M., Effect of glycerol additive on physical properties of hydrophobic silica aerogels, *Materials Chemistry and Physics* **77**, 819–825 (2002)
- [7] Bellot-Gurlet L., Neff D., Reguer S., Monnier J., Saheb M. and Dillmann P., Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media, *Journal of Nano Research* **8**, 147–156 (2009)
- [8] Lopez-Sanchez J., Munoz-Noval A., Serrano A., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Perez L., Carmona N. and Rodriguez de la Fuente O., Growth, structure and magnetism of ϵ -Fe₂O₃ in nanoparticle form, *RSC Advances* **6**, 46380 (2016)
- [9] Bertheville B., Bill H. and Hagemann H., Experimental Raman scattering investigation of phonon anharmonicity effects in Li₂S, *Journal of Physics: Condensed Matter* **10**, 2155–2169 (1999)
- [10] Kelm K. and Mader W., Synthesis and structural analysis of ϵ -Fe₂O₃, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **631**, 2383–2389 (2005)

- [11] Wolska E. and Schwertmann U., Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite, *Zeitschrift Für Kristallographie* **189**, 223–237 (1989)
- [12] Drbohlavova J., Hrdy R., Adam V., Kizek R., Schneeweiss O. and Hubalek J., Preparation and properties of various magnetic nanoparticles, *Sensors* **9**, 2352–2362 (2009)
- [13] Zboril R., Mashlan M. and Petridis D. Iron(III) oxides from thermal processes-synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications, *Chemistry of Materials* **14**, 969–982 (2002)
- [14] Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A. and Sklute E. C., Mössbauer spectroscopy of Earth and planetary materials, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **34**, 83–125 (2006)
- [15] Akbar S., Hasanain S. K., Azmat N. and Nadeem M., Synthesis of Fe₂O₃ nanoparticles by new sol-gel method and their structural and magnetic characterizations, *Condensed Matter* **480**, 1–19 (2004)
- [16] MacHala L., Tucek J and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [17] Van der Kraan A. M., Mössbauer effect studies of surface ions of ultrafine α -Fe₂O₃ particles, *Physical State Solid (A)* **8**, 215–226 (1973)
- [18] Haggstrom L., Kamali S., Ericsson T., Nordblad P., Ahniyaz A. and Bergstrom L., Mössbauer and magnetization studies of iron oxide nanocrystals, *Hyperfine Interactions* **183**, 49–53 (2008)
- [19] Morup S., Magnetic hyperfine splitting in Mössbauer spectra of microcrystals, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **37**, 39–50 (1983)
- [20] Rao V. U. S., Huggins F. E. and Huffman G. P., Study of Fe-rich superparamagnetic clusters in olivine, (Mg,Fe)₂SiO₄ by Mössbauer spectroscopy, *Journal of Applied Physics* **50**, 2408–2410 (1979)
- [21] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 1–11 (2015)
- [22] Bodker F. and Morup S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles, *Europhysics Letters (EPL)* **52**, 217–223 (2007)
- [23] Lopez-Sanchez J, Munoz-Noval A, Castellano C, Serrano A, del Campo A, Cabero M, Varela M., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Castro G. R., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Origin of the magnetic transition at 100 K in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of Physics Condensed Matter* **29**, 485701 (2017)

Capítulo VII

7. Identificación de la fase ϵ -Fe₂O₃ en piezas arqueológicas

7.1. Introducción al capítulo VII

El arqueomagnetismo proporciona importantes restricciones en la variación del campo geomagnético de manera global y local a lo largo del pasado, contribuyendo al estudio del geodinamo y a la datación arqueomagnética. Su fundamento físico está conectado con las propiedades magnéticas de los materiales arqueológicos y a la presencia de imanación de remanencia estable durante un proceso de calentamiento. Generalmente se estudian cerámicas, ladrillos y arcillas horneadas, donde se encuentran materiales magnéticos compuestos por óxidos de hierro principalmente, que han sufrido un proceso de calentamiento previo. Se recuerda que el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre. Un detallado conocimiento de los materiales portadores de magnetismo hallados, y de cómo éstos evolucionan en función de la temperatura, ayudan a una correcta determinación de la señal arqueomagnética y la disposición de un material apto para la determinación de la paleointensidad [1].

La literatura arqueomagnética se centra principalmente en el estudio de magnetitas con bajo contenido en titanio sustituido y maguemitas como principales componentes.

Además, acompañando a estos materiales se encuentra hematita como material magnético duro y con menos relevancia goetita (α -FeOOH) [2]. Este hidróxido de hierro se convierte irreversiblemente en hematita a partir de 250 °C [3]. Junto con estos minerales magnéticos bien conocidos se une la presencia de una fase desconocida que presenta una alta coercitividad (>600 mT), es térmicamente estable y posee una temperatura de desbloqueo localizada entre 200-240 °C [4]. Su abundancia es mayor de lo que se pensaba, encontrándose en todos los continentes. Esta fase es nombrada por primera vez como HCSLT, del inglés “*high coercivity, thermally stable, low unblocking temperature*” [4]. Este material magnético se distingue muy bien de la goetita dada su estabilidad térmica, pero no se llega a identificar en la bibliografía consultada [4,5]. Existen varios candidatos para la fase HCSLT: uno es la hemoilmenita ($\text{Fe}_{2-2y}\text{Ti}_y\text{O}_3$) con $y \approx 0.5$ [6], la ferri-cristobalita [7] o el óxido de hierro ϵ -Fe₂O₃ [8].

Poniendo en contexto este estudio, la fase ϵ -Fe₂O₃ resulta ser una de las posibilidades menos favorecidas debido al desconocimiento que existe de sus propiedades físicas en comparación con los otros compuestos citados, su metaestabilidad y los tamaños de partícula típicos confinados a escala nanométrica hacen más difícil su caracterización [9]. Por otro lado, este tipo de muestras se someten a tratamientos a altas temperaturas naturalmente o por la acción del ser humano, y los compuestos basados en hierro podrían haberse mezclado con otros elementos diferentes. Este carácter heterogéneo de las muestras dificulta su caracterización magnética y estructural. Además, normalmente se emplean técnicas de caracterización de volumen (SQUID, espectroscopía Mössbauer y XRD son algunos ejemplos), con lo que se pierde mucha información sobre los compuestos que podrían encontrarse de manera minoritaria pero que pueden gobernar las propiedades magnéticas de la muestra.

El empleo de técnicas de caracterización de carácter micrométrico se menciona por primera y única vez en el trabajo de [10], que detecta la fase ϵ -Fe₂O₃ en restos arqueológicos mediante medidas de μ -XRD. Esta fase ϵ -Fe₂O₃ encontrada tiene un tamaño alrededor de unas pocas micras y forma parte de unas cerámicas chinas esmaltadas de color negro tratadas a 1300 °C. En este trabajo también se presentan los espectros Raman adquiridos en las zonas donde aparece la fase ϵ -Fe₂O₃. La forma y los modos vibracionales publicados recuerdan a la fase ϵ -Fe₂O₃ de nuestras muestras de

micropartículas de ϵ -Fe₂O₃ puras, salvo algunas diferencias en la anchura y en la posición [11]. Esto hace pensar que la estabilidad de la fase ϵ -Fe₂O₃ en las cerámicas chinas está soportada por la sustitución de algún elemento en su estructura cristalina, ya que las reflexiones de los planos cristalinos de las medidas μ -XRD que se presentan concuerdan correctamente con las reportadas en fase pura [10].

En este capítulo se recoge el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de dos series de muestras pertenecientes a un horno medieval de Córdoba (España) (nombradas como CO_62_5, 7, 12, 16 A) y de ladrillos de una fábrica de la Edad Moderna en Helsinki (Finlandia) (nombradas como HEL1). Estas muestras presentan las propiedades magnéticas de la fase HCSLT y los espectros Raman recogidos son prácticamente idénticos a los obtenidos en las cerámicas chinas [10]. Por tanto, se podría asignar la fase HCSLT a ϵ -Fe₂O₃ y se correlacionan las propiedades físicas de ambos. El compuesto más abundante en estas muestras arqueológicas es la α -Fe₂O₃. Si se examina su espectro Raman se detecta una intensidad inusual en la banda asociada al desorden estructural localizada alrededor de 680 cm^{-1} . Existen otros trabajos realizados en *terra sigillata* (cerámicas de muy alta calidad fabricadas en la época del imperio romano), donde la α -Fe₂O₃ posee las mismas propiedades estructurales que las reflejadas en estas muestras [12,13]. Esto se traduce en modos vibracionales de forma y magnitud iguales a los observados en estas piezas arqueológicas. De las investigaciones realizadas en la *terra sigillata* se demuestra que el titanio actúa como catión sustitutivo del hierro en la estructura cristalina de la hematita y que es el agente causante de la gran intensidad del modo atribuido al desorden cristalino. Por tanto, se sugiere que el elemento sustituido en la estructura cristalina de la hematita en CO_62_5 y HEL1 (nombradas como CO y HEL en adelante), es también titanio.

Atendiendo a los espectros Raman recogidos en las muestras CO y HEL, además de hematita, también se observan ϵ - y γ -Fe₂O₃, que difieren estructuralmente. De manera sintética, la vía termodinámica más probable es que la maguemitita sea la fase precursora de la fase ϵ -Fe₂O₃, y ésta a su vez, la fase precursora de la hematita obtenida a temperatura elevada. Suponiendo el mismo grado de sustitución y naturaleza por parte del titanio observado en la α -Fe₂O₃, extrapolado a las fases ϵ - y γ -Fe₂O₃, parece razonable que el elemento sustitutivo en estos polimorfos sea principalmente titanio.

Esto explicaría la razón de la estabilidad de ε -Fe₂O₃ a la escala micrométrica dada la heterogeneidad de las muestras.

Para probar esta idea, se prepara una síntesis sol-gel asistida por CTAB y glicerol para crecer partículas de ε -Fe₂O₃ con un porcentaje de cationes de titanio sustituidos del 2%. Se realizan unos recubrimientos y se tratan las películas a 960 °C (temperatura suficiente para formar ε -Fe₂O₃). Aunque se trate de un estudio preliminar, los resultados mediante CRM demuestran que las fases α - y ε -Fe₂O₃ poseen grandes similitudes estructurales con las muestras CO y HEL y, a su vez, con las cerámicas chinas. Por tanto, se propone que es el titanio el átomo de sustitución del hierro en la fase ε -Fe₂O₃ y sus propiedades magnéticas quedarían explicadas.

7.2. Análisis y discusión de los resultados de las muestras CO y HEL

7.2.1. Caracterización magnética realizada mediante MMVFTB y SQUID

A lo largo de los capítulos anteriores se estudian en primer lugar las propiedades morfológicas y estructurales de las muestras. Una vez estudiadas correctamente, se procede a un estudio magnético de las mismas correlacionando los resultados obtenidos. Sin embargo, en este capítulo se empieza desde un punto de vista magnético donde se detecta la fase HCSLT mediante curvas termomagnéticas con un equipo MMVFTB y ciclos de histéresis adquiridos mediante un magnetómetro SQUID.

Las curvas termomagnéticas se adquieren en un rango térmico desde temperatura ambiente hasta 700 °C con campos magnéticos aplicados de aproximadamente 1 T para las muestras CO y HEL. Posteriormente, las curvas se analizan usando el programa de análisis de datos *RockMagAnalyzer* [14]. Los datos recogidos sin practicarles corrección por paramagnéticos, muestran evidencias de dos fases magnéticas dentro de un alto grado de estabilidad térmica (Figuras 7.1a-b) observadas tanto en las curvas de enfriamiento (color azul) como en las de calentamiento (color rojo). Cuando la contribución paramagnética es corregida, las transiciones de desbloqueo quedan enfatizadas con cambios de pendiente más abruptos facilitando la detección de la

temperatura de desbloqueo. En las Figuras 7.1c-d se muestran las curvas de calentamiento corregidas para las dos muestras y se detectan claramente dos transiciones magnéticas en cada caso.

La temperatura de desbloqueo se calcula mediante intersección de tangentes (Figuras 7.1c-d) o por análisis de la segunda derivada de la curva termomagnética (Figuras 7.1e-f). La intersección de las tangentes de las curvas resulta ser un modo muy directo de cálculo de esta temperatura e incluso se puede hacer a mano prolongando las curvas con diferentes pendientes (color verde en las Figuras 7.1c-d). Eso sí, resulta ser un poco subjetivo y difícil de automatizar. Sin embargo, en estos casos estudiados sí que se distinguen las dos contribuciones magnéticas en CO y HEL. Las curvas de calentamiento adquiridas poseen la misma forma, pero se detectan temperaturas de desbloqueo ligeramente desplazadas entre sí. En la muestra CO se localizan a $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $552\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que en HEL se sitúan entre $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $581\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, las temperaturas de desbloqueo se pueden calcular también con la posición de los máximos que aparecen en la segunda derivada (Figuras 7.1e-f). Este procedimiento es bastante razonable, pero parte con la desventaja de magnificar el ruido de la señal y establecer máximos (poblaciones magnéticas) que no son reales. Por ejemplo, la curva termomagnética de calentamiento de CO (Figura 7.1c) presenta mucho menos ruido que la de HEL (indicado con una elipse de color naranja en la Figura 7.1d). Si se atiende a la segunda derivada de HEL1 (Figura 7.1f), se divisan diversos máximos pertenecientes a la zona indicada con anterioridad que no son reales. En cambio, para la muestra CO, la señal tiene menos ruido y los máximos pertenecientes a las diferentes contribuciones magnéticas se distinguen claramente (Figura 7.1e).

Estas curvas termomagnéticas junto con los ciclos de histéresis magnéticos corroboran los resultados de otros trabajos [4,5]. La mineralogía magnética está compuesta por una mezcla de fases de alta y baja coercitividad, contribuyendo de manera distinta en cada muestra. Esta mezcla de fases queda manifestada mediante la forma “cintura de avispa” de los ciclos recogidos a temperatura ambiente (Figuras 7.1g-h). La fase de alta coercitividad (HCSLT) solamente se aproxima a condiciones de saturación para campos magnéticos aplicados mayores de $4\text{-}5\text{ T}$.

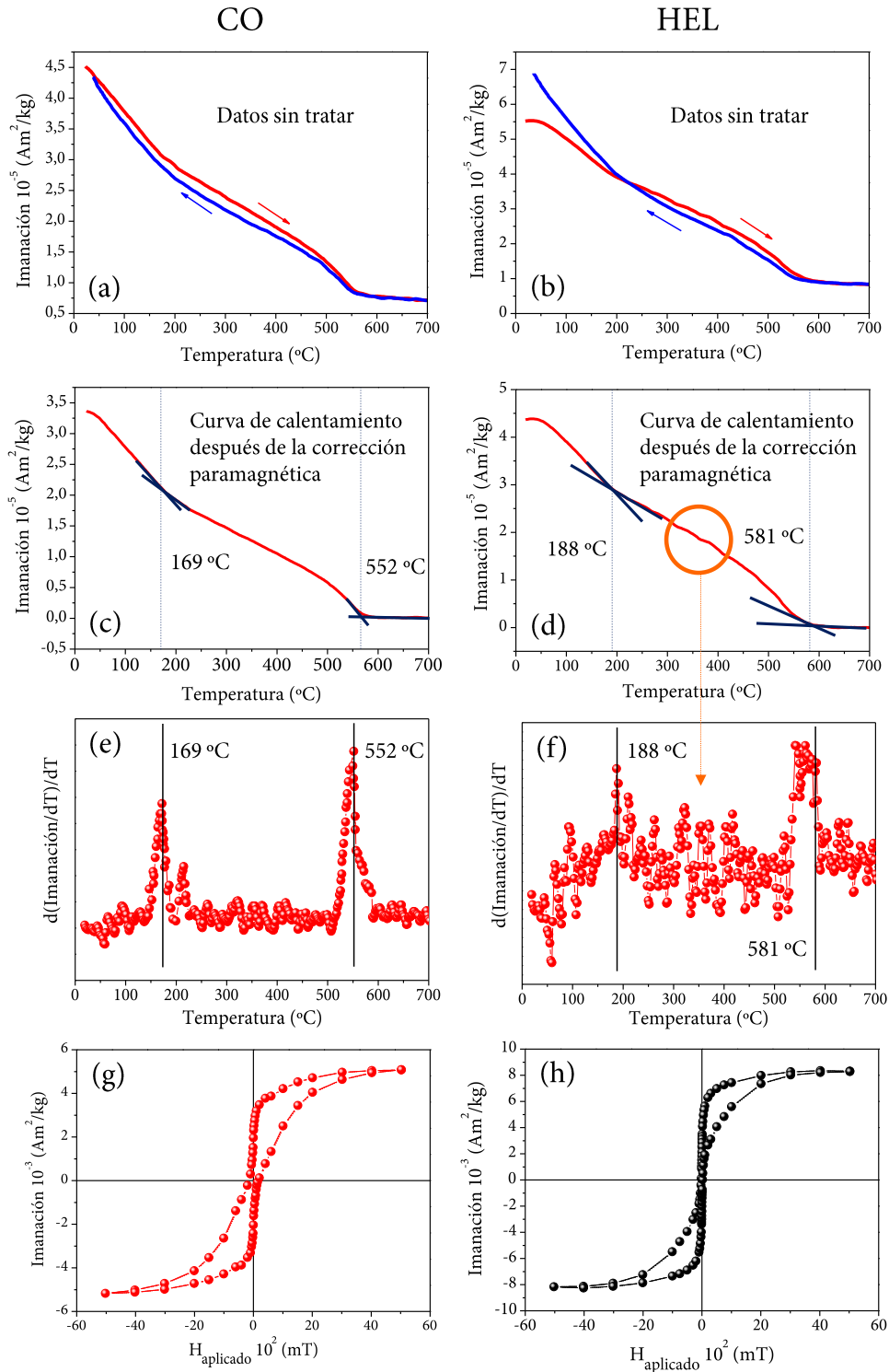


Figura 7.1. Análisis magnético de las cerámicas CO y HEL: (a-b) Curvas termomagnéticas obtenidas bajo un campo aplicado de 1 T; (c-d) Curva de calentamiento corregida por paramagnéticos. Se determina la temperatura de Curie mediante intersección de tangentes (color verde); (e-f) Segunda derivada de la curva de calentamiento; (g-h) Ciclos de histéresis magnéticos corregida la contribución paramagnética. En la Figura (d) se indica con una elipse de color naranja la zona donde el ruido de la señal magnética puede conducir a errores en la medida de la temperatura de Curie.

Las temperaturas de Curie observadas para la fase HCSLT son: 169 °C para la muestra CO y 188 °C para la muestra HEL. En cambio, la transición de Curie asociada a la componente blanda está localizada a 552 °C para CO y 581 °C para HEL. Estos valores son consistentes para partículas de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un pequeño porcentaje de sustitución catiónica, probablemente titanio y/o aluminio, elementos muy abundantes y que presentan gran estabilidad química en compuestos basados en hierro [1,15].

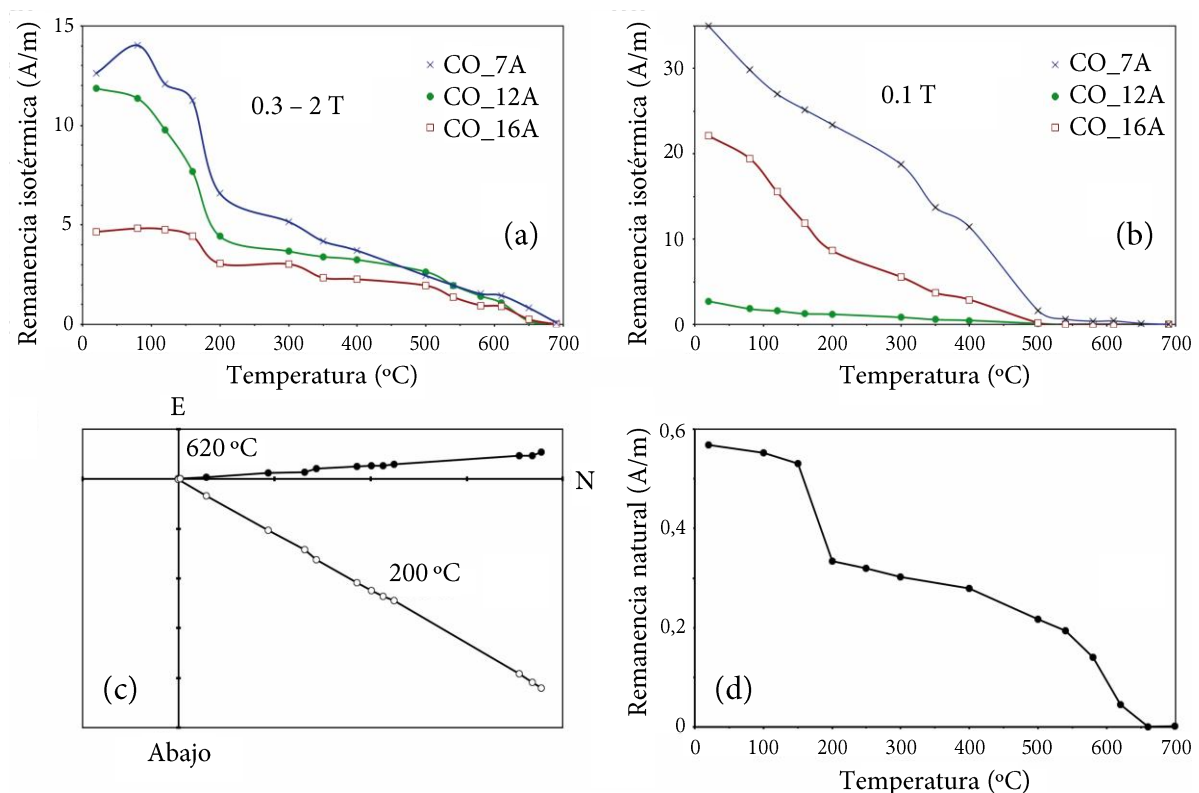


Figura 7.2. Desimanación térmica de la IRM y remanencias naturales de diferentes muestras CO_62 (7A, 12A y 16A). (Arriba) adquirida en un eje ortogonal hasta campos máximos entre 0.3-2 T (a) y 0.1 T (b). (Abajo) Diagrama de Zijderveld y decaimiento de la intensidad de la NRM. En la Figura (c) los círculos sólidos/abiertos representan la proyección en los planos horizontal/vertical del vector imanación. La NRM inicial de la muestra estudiada en la Figura c es 1.35 Am^{-1} .

Los resultados obtenidos tienen sentido al compararse con las curvas termomagnéticas ilustradas en las Figuras 7.2a-b. Aquí, se representa el comportamiento magneto-térmico que poseen 3 muestras de diferentes ladrillos del mismo horno, nombrados como CO_7A, CO_12A y CO_16A. En la Figura 7.2a se aplican campos magnéticos ortogonales para favorecer la componente dura (0.3-2 T), y

por otro lado, la componente blanda (0.1 T) en la Figura 7.2b. Como se puede observar, la fracción relativa entre la fase HCSLT y la de baja coercitividad es altamente heterogénea entre las diferentes muestras de Córdoba (Figuras 7.2a-b). Por ejemplo, si se fija en la intensidad de la imanación remanente isotérmica (IRM del inglés, *isothermal remanent magnetization*), la fase de alta coercitividad es la fase dominante en la muestra CO_12A. En cambio, en las muestras CO_7A y CO_16A prevalece la fase de baja coercitividad. De todos modos, la fase HCSLT está presente en todos los casos estudiados. De hecho, se aprecian evidencias de esta fase incluso contribuyendo como fase de baja coercitividad, ya que se observa un cambio de pendiente notorio en torno a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la muestra CO_16A.

La imanación remanente natural (NRM, del inglés *natural remanent magnetization*), de las cerámicas estudiadas puede contener información acerca de la historia geológica y de los procedimientos de su manufactura. Para poder examinar estas propiedades es necesario desimanar la muestra mediante la aplicación de campos magnéticos alternos o estableciendo diferentes pasos térmicos pasando por las diferentes temperaturas de Curie de la muestra. En este trabajo, se realiza la desimanación mediante la aplicación de ciclos térmicos en una muestra representativa de Córdoba (Figura 7.2c). Cuando la muestra se calienta a una temperatura T , las componentes magnéticas que poseen temperaturas de bloqueo menores que T , permanecen térmicamente desordenadas. Si la muestra se enfría en ausencia de campo magnético aplicado, estas componentes magnéticas de la NRM permanecen desimanadas. Si se aplica este proceso de calentamiento y enfriamiento de manera repetitiva progresivamente hacia temperaturas mayores, se observa la supresión completa de la remanencia natural. Este método resulta bastante eficiente para desimanar las muestras debido a que solamente se debe superar la temperatura de Curie más elevada presente en la muestra. Sin embargo, posee la desventaja comparándolo con el método de alternancia de campos magnéticos que puede producir cambios irreversibles (por ejemplo, transformaciones de fase), si la muestra contiene compuestos químicamente inestables con la temperatura.

El método de análisis de la estructura y la estabilidad de la NRM involucra la construcción de un diagrama Zijderveld [16] (Figura 7.2c). La imanación remanente en cada paso térmico se representa en función de las componentes norte (N), este (E) y

verticales (V, arriba o abajo). Con los valores de dirección e intensidad del vector imanación resultante en cada punto se puede estudiar la paleointensidad del campo y la variación del campo geomagnético [16]. Además de esto, si existen rangos térmicos donde predominan fases magnéticas con temperaturas de Curie y coercitividades distintas, se pueden separar contribuciones magnéticas mediante cambios de pendiente observados en la representación del vector imanación de cada temperatura analizada. Tanto en la proyección horizontal (representado con círculos sólidos) como en la proyección vertical (indicado con círculos huecos) del vector imanación, se observa una recta con distinta pendiente en cada caso. Esto significa que la muestra está compuesta por materiales estables térmicamente en el rango estudiado y que poseen una dirección determinada con respecto al eje magnético terrestre. Desgraciadamente, no se aprecian cambios de pendiente donde queden evidenciadas las diferentes componentes magnéticas. Pero si se representa ahora la NRM en función de la temperatura se detectan claramente al menos dos contribuciones magnéticas (Figura 7.2d). Por tanto, parece ser que la razón por la que no se observan cambios en el diagrama Zijderveld es que los portadores de las componentes de baja y alta temperatura de Curie poseen la misma dirección del vector de imanación remanente y no se pueden aislar sus contribuciones (Figuras 7.2c-d) [4,5].

7.2.2. Caracterización estructural con XRD y CRM

La caracterización estructural se lleva a cabo principalmente mediante CRM, ya que es una técnica no destructiva que proporciona información química y estructural. Además de obtener el grado de cristalinidad, cantidad de material e identificación de fase, son los análisis a realizar con este sistema [17,18]. Sorprendentemente, no es una técnica que se emplee con frecuencia en paleomagnetismo y magnetismo de rocas en comparación con otras técnicas como XRD, espectroscopía Mössbauer y espectrometría de dispersión de rayos X (EDS, del inglés *energy dispersion spectroscopy*). XRD y espectroscopía Mössbauer parten con la desventaja de medir muestras en estado masivo, donde probablemente, se dificulta la identificación de componentes menos representativas (en valor porcentual). En muchos casos, si se trata de minerales magnéticos éstos pueden dominar las propiedades magnéticas globales. Por el contrario, EDS aporta información elemental pero no se distinguen polimorfos o

compuestos con porcentajes elementales similares. Esto motiva que ulvöespinelas (Fe_2TiO_4), ilmenitas (FeTiO_3), cromitas (FeCr_2O_4) y otras soluciones sólidas que son bastante comunes en muestras geológicas cerámicas, no se puedan discernir fácilmente. La mayor ventaja de la técnica CRM es la identificación mineralógica y microestructural de manera local, así como de la determinación del entorno químico de las diferentes fases mineralógicas que coexisten en arcillas y cerámicas [17,19,20].

Las medidas de XRD dan una idea de los compuestos presentes en la muestra. En la Figura 7.3 se ilustra el patrón de rayos X obtenido para el caso de la muestra HEL. En el patrón XRD se observa la gran heterogeneidad que presenta la muestra con un gran número de máximos de difracción, algunos de ellos relativamente anchos, que dificultan su correcta caracterización. Sin embargo, se distinguen de manera minoritaria aluminato de magnesio, y como compuestos mayoritarios cuarzo, diversos feldespatos (sanidina y albita cálcica) y hematita. A la vista de estos resultados queda comprobada la necesidad del uso de técnicas de caracterización estructural micrométricas. Por tanto, se procede a la caracterización mediante CRM.

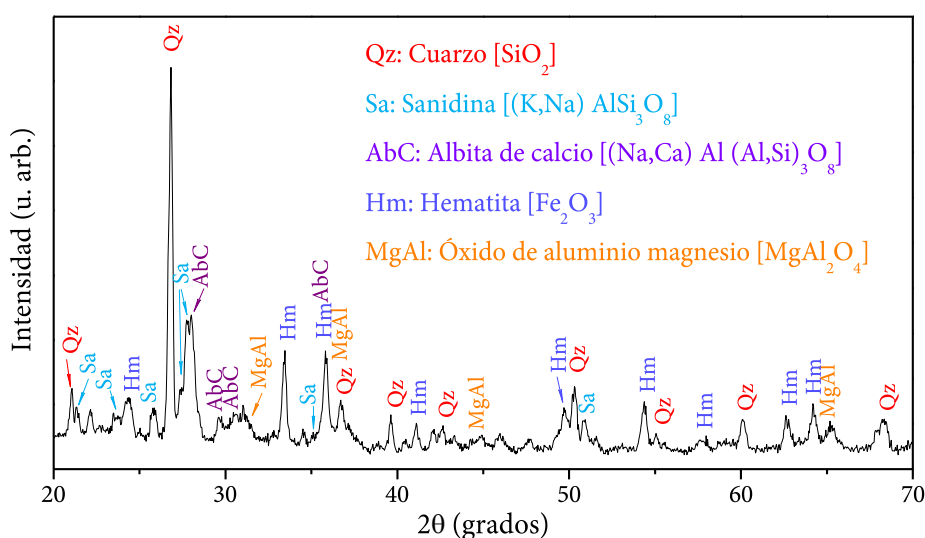


Figura 7.3. Patrón de XRD de la muestra HEL. En la figura se añade una leyenda correspondiente a los compuestos identificados.

Para evitar la fluorescencia producida por grandes diferencias entre planos focales es necesario embutir y pulir este tipo de muestras en polvo antes de ser medidas con el equipo CRM. Esto es una gran ventaja ya que permite la posibilidad de estudiar muestras en polvo como si se trataran en forma de película y se tienen localizados los

compuestos de particular interés, pudiendo volver a la misma zona con posterioridad. En la Figura 7.4 se presenta una imagen del resultado final de las muestras CO después de ser pulidas:

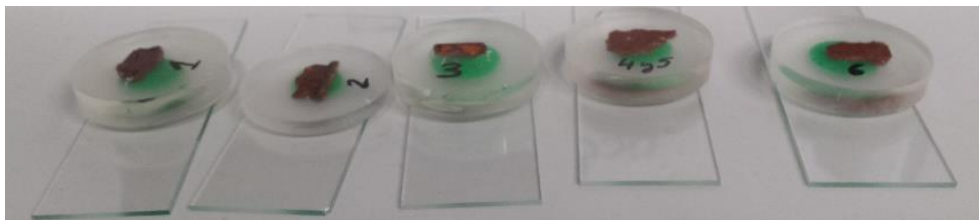


Figura 7.4. Imagen de varias muestras recogidas en Córdoba pulidas e incrustadas en la resina. La parte superior de las muestras se encuentra en contacto con el aire manteniéndose el mismo plano de corte entre muestra y resina.

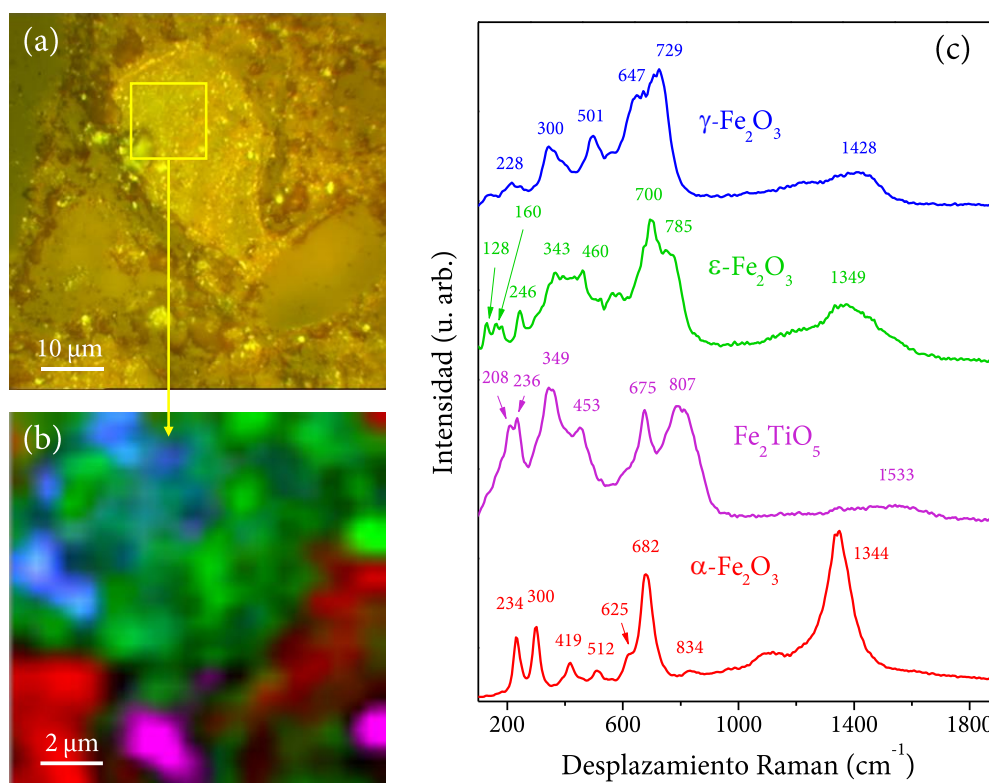


Figura 7.5. (a) Imagen óptica de la muestra CO; (b) Imagen de intensidad Raman obtenida en el plano XY correspondiente a la zona recuadrada de color amarillo en la Figura (a). Los espectros Raman son adquiridos a intervalos de 100 nm con un tiempo de integración de 3 s . Se distinguen maguemitita (color azul), $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (color verde), pseudobruquita (color violeta) y hematita (color rojo); Espectros Raman promedio obtenidos de la imagen de intensidad Raman. Los valores de las posiciones de las bandas se calculan mediante ajustes lorentzianos y los resultados son añadidos en la cresta de los modos principales en cada compuesto (Tablas 7.1-2).

Tabla 7.1. Modos vibracionales (E_i) y sus desplazamientos Raman obtenidos a partir de ajustes lorentzianos realizados en el espectro Raman promedio de ϵ -Fe₂O₃ de la muestra CO.

ϵ -Fe₂O₃

Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)
E1	128.36 ± 0.35	E12	589.66 ± 0.82
E2	160.07 ± 0.77	E13	618.84 ± 1.02
E3	182.92 ± 0.76	E14	654.42 ± 14.40
E4	245.90 ± 0.97	E15	699.83 ± 1.20
E5	342.86 ± 1.71	E16	752.93 ± 3.49
E6	365.20 ± 1.66	E17	784.68 ± 2.71
E7	393.41 ± 3.62	E18	1158.91 ± 10.29
E8	422.67 ± 5.20	E19	1348.88 ± 1.73
E9	460.22 ± 2.52	E20	1417.38 ± 12.77
E10	521.30 ± 0.66		
E11	560.99 ± 0.97		

Tabla 7.2. Modos vibracionales de la α -Fe₂O₃ (H_i), Fe₂TiO₅ (PB_i) y γ -Fe₂O₃ (MH_i) y sus desplazamientos Raman calculados a partir de ajustes lorentzianos realizados en el espectro Raman promedio adquirido de la muestra CO.

α-Fe₂O₃		γ-Fe₂O₃		Fe₂TiO₅	
Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)
H1	232.93 ± 0.34	MH1	227.86 ± 1.68	PB1	208.31 ± 0.62
H2	300.25 ± 0.31	MH2	252.89 ± 1.25	PB2	236.20 ± 0.42
H3	418.51 ± 0.47	MH3	299.84 ± 0.18	PB3	349.36 ± 0.59
H4	512.27 ± 0.52	MH4	340.04 ± 0.33	PB4	453.37 ± 0.98
H5	625.49 ± 0.93	MH5	500.75 ± 1.01	PB5	604.82 ± 5.48
H6	681.71 ± 0.26	MH6	646.89 ± 2.34	PB6	675.31 ± 0.44
H7	834.36 ± 2.22	MH7	728.51 ± 0.86	PB7	802.64 ± 0.99
H8	1343.73 ± 0.21	MH8	1180.68 ± 7.66	PB8	1532.56 ± 4.68
		MH9	1427.81 ± 2.79		

Después de la preparación de las muestras se realizan varios microescanes Raman en el plano XY. Los resultados Raman obtenidos tanto en la muestra HEL como en la muestra CO indican la presencia de extensas áreas principalmente constituidas por cuarzo, feldespato y hematita. Aparte de estos compuestos, se detecta una gran cantidad de microagregados (CO) o clústeres aislados (HEL) de pseudobruquita (Fe₂TiO₅) [21–23], hematita [12,13], ϵ -Fe₂O₃ [10,11], y en menor representación,

dióxido de titanio (anatasa, rutilo-TiO₂) [24] y maguemita [17]. Una zona escaneada representativa de la muestra CO se ilustra en la micrografía óptica de la Figura 7.5a. Los barridos realizados en el recuadro amarillo muestran los espectros Raman correspondientes a microagregados de maguemita, pseudobruquita y hematita (Figura 7.5b-c). Por otro lado, se observa la presencia de fase ε -Fe₂O₃. Estos compuestos se distinguen con relativa facilidad y no se observa mezcla entre sí. Cabe destacar la estabilidad de ε -Fe₂O₃ en contra de la formación de fases mucho más estables termodinámicamente como son hematita y maguemita en estas zonas investigadas.

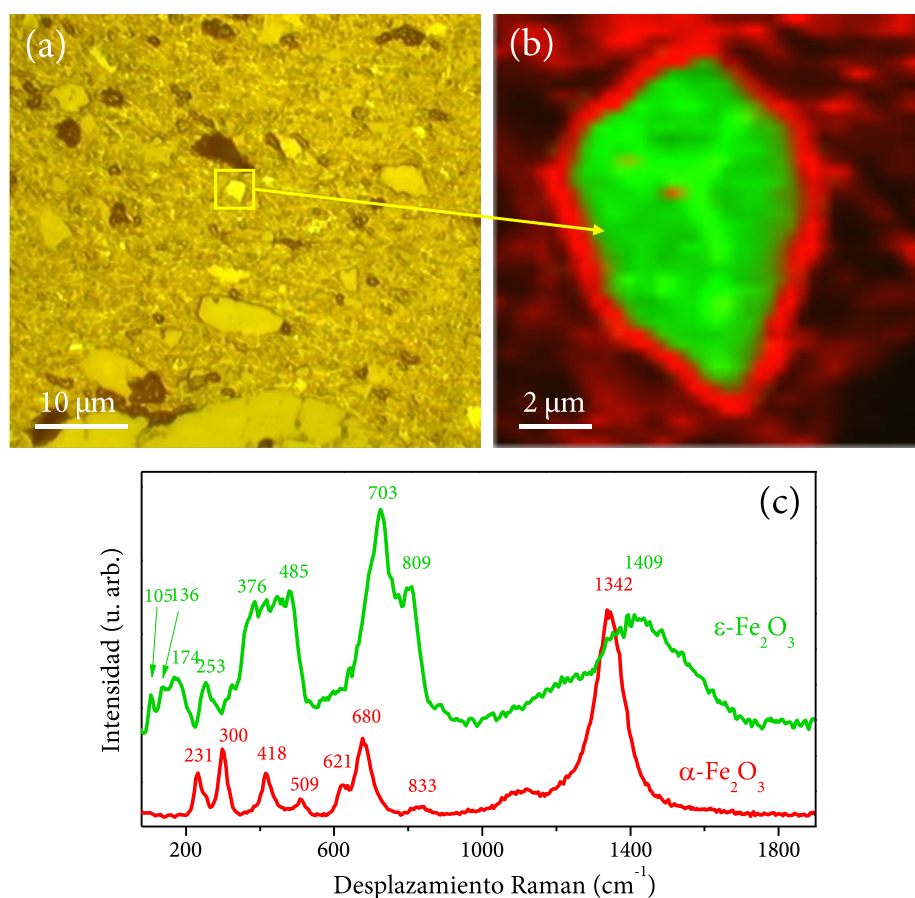


Figura 7.6 (a) Imagen óptica de la muestra HEL; (b) Imagen de intensidad Raman obtenida en el plano XY correspondiente a la zona recuadrada de color amarillo en la Figura (a). Los espectros Raman son adquiridos a intervalos de 100 nm con un tiempo de integración de 3 s. Se distinguen ε -Fe₂O₃ (color verde) y α -Fe₂O₃ (color rojo); Espectros Raman promedio obtenidos de la imagen de intensidad Raman. Los valores de las posiciones de las bandas se calculan mediante ajustes lorentzianos y los resultados con añadidos en la cresta de los modos principales en cada polimorfo (Tabla 7.3).

Tabla 7.3. Modos vibracionales de las fases ϵ - (E_i') y α - Fe_2O_3 (H_i') y sus desplazamientos Raman obtenidos a partir de ajustes lorentzianos llevados a cabo en el espectro Raman promedio de la muestra HEL.

$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$				$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Modos Raman	Desplazamiento Raman (cm^{-1})
E1'	105.46 ± 0.25	E9'	484.97 ± 1.26	H1'	230.73 ± 0.30
E2'	136.05 ± 0.41	E10'	703.32 ± 8.28	H2'	252.89 ± 1.25
E3'	174.70 ± 0.59	E11'	728.81 ± 1.27	H3'	299.84 ± 0.18
E4'	245.90 ± 0.97	E12'	771.26 ± 3.48	H4'	418.13 ± 0.51
E5'	342.86 ± 1.71	E13'	809.43 ± 1.33	H5'	509.46 ± 0.98
E6'	376.85 ± 1.66	E14'	1183.28 ± 7.61	H6'	621.01 ± 1.07
E7'	414.31 ± 1.70	E15'	1408.85 ± 3.91	H7'	680.09 ± 0.53
E8'	445.76 ± 1.74	E16'	1543.05 ± 9.43	H8'	832.71 ± 2.53

La misma situación sucede con la muestra HEL donde existen granos de fase ϵ - Fe_2O_3 con tamaños de unas pocas micras, como el representado en la Figura 7.6b. Para comparar las propiedades estructurales de estas muestras con aquellas obtenidas en otros trabajos, se realizan ajustes lorentzianos en todos los modos Raman observados en los espectros promedio calculados para CO (Figura 7.5b) y para HEL (Figura 7.6b). La posición derivada del ajuste se presenta en la cresta de las bandas para cada compuesto examinado. Si se comparan estas posiciones con las obtenidas en otros trabajos donde se estudian muestras puras de pseudobruquita [21–23], hematita [12,13], ϵ - Fe_2O_3 [10,11], se distinguen desplazamientos generalizados de los modos (más pronunciados en CO (Tabla 7.1-2). Además, si se inspecciona la imagen óptica de la muestra HEL (Figura 7.6a), se observan clústeres asociados a hematita, ϵ - Fe_2O_3 y pseudobruquita dispersos en la matriz cerámica, mientras que en la muestra CO, se encuentran concentrados en áreas más reducidas (Figura 7.5a). Esta característica se puede asociar a que se induce una mayor tensión en las partículas embebidas en la matriz cerámica, y por ello, el desplazamiento de los modos en frecuencia es mayor en la muestra CO.

Por otro lado, llama la atención la alta concentración de pseudobruquita presente en ambas muestras. Este compuesto se forma a temperaturas comprendidas entre 900 y 1400 °C, aproximadamente [25–27]. La pseudobruquita se emplea como pigmentos

cerámicos desde la época romana [21], y su formación puede darse principalmente por dos procesos químicos. En el primer mecanismo, los microagregados de pseudobruquita de unas pocas micras pueden resultar de la oxidación de ilmenitas o titanomagnetitas cuando se someten a temperaturas cercanas a ~ 1050 °C [12]. En cambio, el segundo mecanismo de formación se puede atribuir como producto de la reacción entre hematita y rutilo- TiO_2 a temperaturas superiores a ~ 900 °C. Este último proceso se emplea comúnmente siguiendo una ruta de síntesis química artificial [26,27]. Como se menciona con anterioridad, se encuentran micropartículas de rutilo y las transiciones de Curie de alta temperatura, ~ 556 °C para CO y ~ 581 °C para HEL, hace pensar que la formación de pseudobruquita puede deberse a los dos mecanismos propuestos. Otro punto a considerar es que el espectro Raman de la pseudobruquita manifiesta ligeras diferencias comparado con los presentados en otros trabajos [23]. Desplazamientos en la posición de los modos hacia frecuencias mayores y un incremento notable del ancho de banda se pueden atribuir a la sustitución de otros elementos catiónicos como son el aluminio y el magnesio introducidos en la estructura ortorrómbica de la pseudobruquita como se estudia en otros trabajos [21].

El siguiente paso se centra en el estudio estructural de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en las diferentes muestras y en buscar el posible origen de los elementos que actúan como posibles cationes sustitutivos en su estructura cristalina. Se recuerda que la presencia de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se localiza fácilmente en la matriz cerámica mediante CRM y que estos resultados confirman la naturaleza de la fase HCSLT descrita por McIntosh et al. [4,5]. Como ya se menciona anteriormente, estos espectros Raman adquiridos son análogos a los recogidos en unos esmaltes de antiguos jarrones cerámicos chicos con tamaños de partícula similares a los aquí observados [10]. Esto resalta la concepción de que la presencia de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no es restrictiva a un tipo de cerámica en particular.

Cuando se sintetizan partículas de óxido de hierro III siguiendo una ruta sol-gel y son embebidas en un soporte cerámico, se forman diferentes polimorfos dependiendo del grado de aglomeración, del tamaño de partícula, de la morfología, de la presencia de recubrimientos en la superficie de la partícula, de la presencia de dopantes y de la temperatura de síntesis [9]. Como también se estudia en el capítulo V, las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ actúan como fase precursora de la fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la cual puede considerarse como estado intermedio previo a la formación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cuando las

partículas se encuentran embebidas en una matriz de sílice, el rango típico de temperaturas en los que se forman los distintos polimorfos son: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($<950\text{ }^\circ\text{C}$) – $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($950\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$) – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($>1300\text{ }^\circ\text{C}$) [9,28]. Sin embargo, como se menciona al principio del párrafo, estas temperaturas son dependientes principalmente del grado de aglomeración, del tamaño de partícula y de los dopantes. La naturaleza univectorial de las curvas de desimantación térmica de la remanencia natural de las muestras procedentes de Córdoba (Figura 7.2), indican que la arcilla horneada debe haber alcanzado al menos $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ y que las temperaturas de tratamiento dentro del horno para formar el ladrillo moderno de Helsinki puede llegar a los $\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ [29]. Estas temperaturas son suficientes para la formación de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, basado en las ventanas térmicas descritas más arriba. Sin embargo, se debe resaltar que las temperaturas de obtención de nanopartículas de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de forma sintética pueden ser muy distintas a las de los materiales arqueológicos.

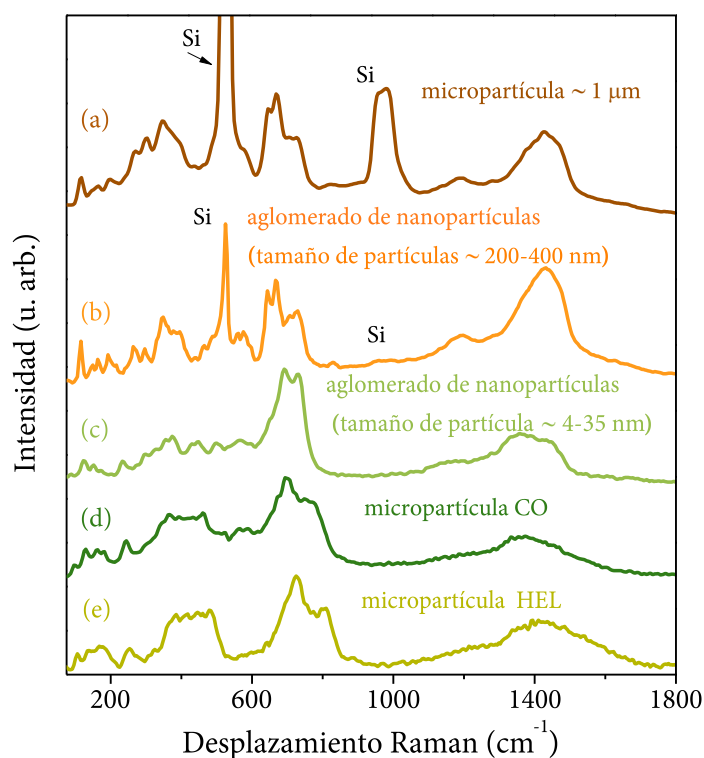


Figura 7.7. Comparación de espectros Raman de fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (a) micropartícula aislada de $1\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro [11]; (b) aglomerado de nanopartículas con tamaños entre 200 y 500 nm [11]; (c) aglomerado de nanopartículas con diámetros que oscilan entre 4 y 35 nm [30]; micropartícula estudiada en CO (Figura 7.5b) [31]; y micropartícula examinada en la muestra HEL (Figura 7.6b) [31].

Las posiciones de las bandas Raman obtenidas para las muestras HEL y CO son comparadas con espectros Raman de micropartículas, agregados de nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (con diferentes tamaños) como fase única (Figura 7.7) [30]. La mayoría de los modos están desplazados hacia frecuencias más elevadas excluyendo el principal sobretono que se desplaza hacia menores frecuencias. El incremento de la frecuencia vibracional Raman se traduce en una disminución del parámetro de red que conduce a una compresión de la estructura cristalina [32]. El origen de este desplazamiento Raman se puede relacionar a las tensiones producidas por la matriz cerámica. Además, el número de modos Raman es ligeramente distinto. Si existen nuevos modos vibracionales diferentes a los observados en muestras puras de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, quiere decir que existen elementos sustitutivos en su estructura que hacen modificar estas frecuencias favoreciendo otros modos. Por otra parte, el espectro Raman de la hematita puede proporcionar una pista sobre la identidad del catión sustituido en la estructura cristalina de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se observa un desplazamiento hacia frecuencias mayores y un ensanchamiento de todos los modos Raman de la hematita (Figura 7.8). Relacionado con la relación de intensidades entre los modos, cabe destacar la elevada intensidad del modo localizado a $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ en comparación con otros estudios [11,18]. Esta banda en teoría es prohibida en Raman pero permitida en infrarrojo. Sin embargo, se activa por desorden estructural en la hematita producida por una reducción de la simetría estructural [32].

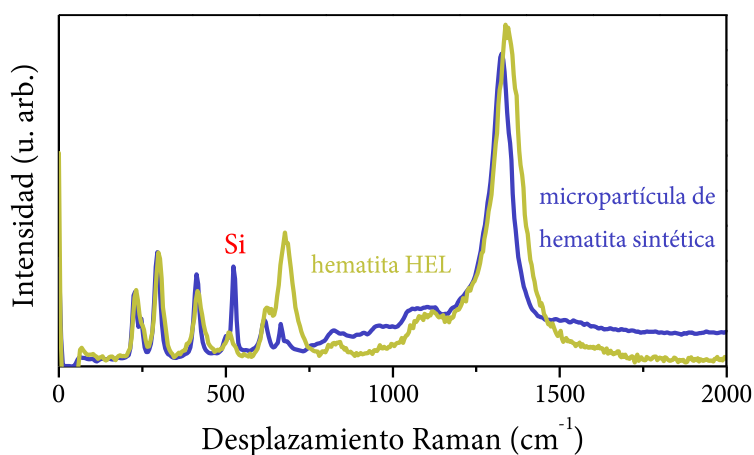


Figura 7.8. Comparación de espectro Raman correspondiente a una micropartícula de hematita sintetizada siguiendo la receta descrita en el capítulo IV con el recolectado en HEL1 [11].

Esta notable intensidad detectada en el modo situado en $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ presenta similitudes en investigaciones realizadas en *terra sigillata* [12,21]. En la cerámica más famosa del imperio Romano se atribuye la intensidad ensalzada del modo $E_u(\text{LO})$ y el desplazamiento hacia frecuencias mayores a la sustitución del titanio en la estructura cristalina de la hematita. El relativo alto grado de polarizabilidad de los enlaces Ti-O explica la fuerte activación del modo $E_u(\text{LO})$ localizado en torno a $\sim 680\text{ cm}^{-1}$, incluso para contenido relativamente bajos de titanio sustituido [13]. Por tanto, se sugiere que el titanio podría ser también el elemento sustitutivo de la hematita encontrada en las muestras HEL y CO.

El problema reside ahora en conocer qué grado de sustitución de titanio posee la fase hematita. Este es un factor importante ya que existe un rango de porcentaje sustituido x , en el que la titanohematita se comporta como un material ferrimagnético ($0.44 < x < 0.82$), con una imanación de saturación de $35\text{ Am}^2\text{kg}$ y coercitividades entre $0\text{-}300\text{ mT}$ [1,6,16]. Por tanto, se compara el espectro de hematita de las muestras CO y HEL con un espectro Raman puro de ilmenita (FeTiO_3) [33] y con el presentado para un grado de sustitución de 0.44 [34]. Este valor es crítico ya que a partir del mismo comienza a entrar en el rango ferrimagnético. Los espectros Raman presentados en estos trabajos son completamente distintos y el número de bandas y de sus posiciones son diferentes. Por el contrario, los espectros Raman de hematita de las muestras CO y HEL son muy similares comparados con muestras puras de hematita a excepción del modo prominente $E_u(\text{LO})$. Como consecuencia del planteamiento, se propone que el elemento sustitutivo de la fase hematita podría ser titanio y que su grado de sustitución está muy por debajo de su rango ferrimagnético ($x \ll 0.44$).

De todas formas, se busca cómo varía el espectro Raman con otros cationes sustituidos que comúnmente se encuentran en este tipo de muestras como son el magnesio [21], el cromo [35] y el aluminio [36]. Para los dos primeros elementos, cuanto más porcentaje sustituido existe en la hematita los modos vibracionales de ésta se desplazan hacia frecuencias menores [21,35]. Por el contrario si fuera el caso del aluminio, se desplazan hacia mayores frecuencias como sí ocurre en las muestras CO y HEL. Sin embargo, no se observa en el caso del aluminio la intensidad tan acusada en el modo localizado en torno a 680 cm^{-1} . Por tanto, se presenta el titanio como el elemento sustituido en estas muestras estudiadas.

Como previamente se comenta, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es considerada una fase metaestable y un paso intermedio en la serie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [9,28], al menos siguiendo una ruta sintética. Por tanto, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tendería a convertirse en hematita a altas temperaturas. Si la hematita formada en esta secuencia posee estos niveles de titanio sustituido, parece razonable asumir que la fase precursora de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posea también ese mismo grado de sustitución. Estas características explicarían las diferencias encontradas en los espectros Raman si se comparan con los reportados en la literatura [11]. Además, también explicaría la disminución de la temperatura de la transición de Curie en las muestras HEL (188 °C) y CO (169 °C) comparadas con muestras puras (Figuras 7.1c-f).

La intensidad relativa del modo del desorden atribuido en la hematita para la muestra CO es mayor que en el caso de la muestra HEL. Este efecto puede interpretarse con un grado de sustitución catiónica mayor en la estructura de la hematita de la muestra CO. Estas características en $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no sólo tenderían a un desplazamiento generalizado de los modos hacia mayores frecuencias, sino también se induciría la formación de nuevos modos vibracionales debido a la modificación estructural y/o sustitución catiónica. Se toma como ejemplo, la banda localizada a $\sim 246\text{ cm}^{-1}$ en la muestra HEL y a 253 cm^{-1} en la muestra CO, donde no se detecta en el espectro Raman adquirido en una micropartícula aislada de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11]. Además, se observa un mayor corrimiento hacia mayores frecuencias de la muestra CO con respecto a la HEL, siendo consistente con un grado de sustitución de titanio mayor y, por tanto, una temperatura de Curie menor en la muestra CO.

En el siguiente paso el estudio se centra en la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observada en la muestra CO mediante CRM (Figuras 7.5b-c). Su presencia explicaría el origen de la fase de baja coercitividad observada en el ciclo de histéresis (Figura 7.1d) y la temperatura de Curie situada a 552 °C en las curvas termomagnéticas (Figura 7.1b). Sin embargo, este valor es relativamente bajo ya que la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ posee una temperatura de Curie de 645 °C [37]. De nuevo, la disminución acusada de la temperatura se puede deber a la influencia de las interacciones de las impurezas presentes o la sustitución catiónica [1,38]. Por tanto, al igual que en el caso de $\epsilon\text{-}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se realiza una comparativa espectral Raman para la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En la Figura 7.9 se representan los espectros Raman promedio de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ adquirida procedente de la muestra CO y de muestras puras sintetizadas en el laboratorio [32]. Los modos vibracionales de los espectros Raman correspondientes

poseen grandes similitudes desde 300 cm^{-1} . En realidad, las principales bandas son prácticamente coincidentes en posición (~ 500 , ~ 720 y $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, por debajo de 300 cm^{-1} el número de modos varían entre sí y se aprecian los efectos estructurales producidos por la sustitución catiónica. Por analogía del planteamiento dispuesto para $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se propone que el átomo sustituyente en la estructura cristalina de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es el titanio con un grado de sustitución relativamente bajo.

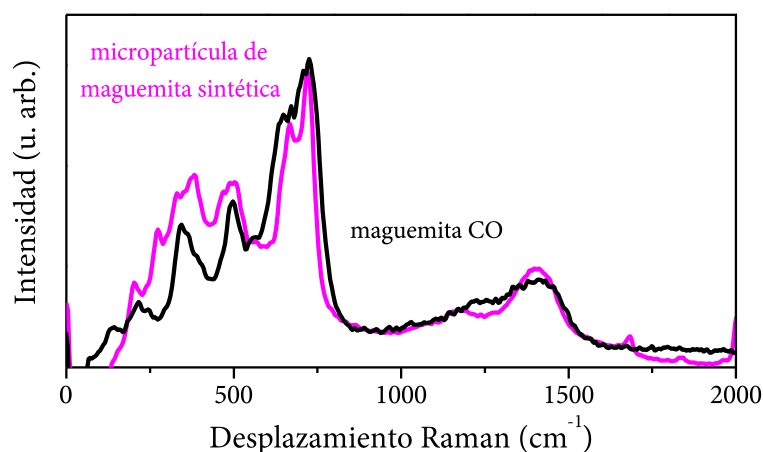


Figura 7.9. Comparación de espectro Raman correspondiente a una micropartícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura sintetizada en otro trabajo [11] con la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estudiada en CO [31].

Los efectos estructurales derivados de la interacción del titanio en las respectivas estructuras cristalinas de γ -, ε - y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, parece que son más notorios cuanto mayor complejidad posea la estructura cristalina en cuestión. La hematita posee una estructura hexagonal con solamente una posición catiónica de hierro dispuesto en coordinación octaédrica [3]. Los cambios en los espectros Raman simplemente quedan evidenciados con un desplazamiento en frecuencia generalizado para todos los modos y con el ensalzamiento acusado de la intensidad del modo $E_u(\text{LO})$ (Figura 7.8). Se repite que este modo está relacionado con el desorden cristalino y tiene sentido que sufra modificaciones al tener un elemento distinto sustituyendo en el lugar del hierro. En el caso de la maguemitita, los hierros poseen dos posiciones cristalinas no equivalentes, una en coordinación octaédrica y otra en coordinación tetraédrica. Aquí las diferencias entre los espectros Raman de la Figura 7.9 se centran en la zona espectral entre 0 y 300 cm^{-1} donde nacen nuevos modos vibracionales. Sin embargo, para frecuencias por encima de $\sim 300\text{ cm}^{-1}$, se mantiene el número de modos Raman permitidos y la posición de las frecuencias de los mismos. Por último, la estructura cristalina de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es la que

presenta mayor complejidad. Sin tener en cuenta la sustitución del titanio, el número de modos vibracionales permitidos en el primer orden de *scattering* Raman para el caso de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son 120. Valor muy alejado de los 7 para la hematita y de los 5 para la maguemita [18]. Por tanto, si se introduce algún elemento externo en la estructura de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, parece lógico que sea el espectro Raman el que posea mayores modificaciones estructurales. En él, se producen corrimientos mayoritariamente hacia frecuencias más altas, surgen nuevas bandas y cambia la forma de las presentes comparado con el espectro Raman recolectado de una micropartícula pura de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11].

Otro dato relevante es la ausencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la muestra HEL en todas las zonas examinadas mediante CRM. La temperatura de Curie de 581 °C (Figura 7.1d) y la contribución magnética de baja coercitividad observada en el ciclo de histéresis (Figura 7.1h) se pueden explicar mediante dos enfoques. En el primero cabe la posibilidad de que se encuentre $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fuera de las zonas investigadas mediante CRM dada la heterogeneidad de este tipo de muestras. Si es cierto este supuesto, la temperatura de Curie de ~581 °C estaría relacionada con un bajo contenido de titanio sustituido en la estructura cristalina de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en menor porcentaje que en el caso de CO. A su vez, estos porcentajes de titanio estarían en concordancia con los predichos para $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y a su vez, para la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La segunda posibilidad sería que realmente la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no estuviera presente en estos ladrillos modernos del siglo XX. En este caso, la temperatura de Curie de 581 °C (Figura 7.1d) estaría más cercana a los valores de magnetita siendo ésta la contribución de baja coercitividad observada en el ciclo de histéresis de la Figura 7.1h. La magnetita tampoco se detecta en las áreas estudiadas mediante CRM teniendo como explicación de nuevo la heterogeneidad de las muestras. En este escenario, la magnetita no estaría necesariamente asociada con la serie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ni tendría el mismo contenido de titanio sustituido en su estructura cristalina. Por tanto, no se puede descartar ninguna de las dos opciones propuestas. Sin embargo, la ausencia de maguemita en la muestra HEL podría ser interesante desde el punto de vista del tratamiento térmico al que se somete el ladrillo en el horno de fabricación. Por analogía con las muestras sintéticas, si la temperatura de fabricación es suficientemente más elevada en HEL comparado con la muestra CO, no se observaría $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que estaría en el rango térmico entre ε - y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Siguiendo las rutas sol-gel descritas por Ohkoshi et

al. [28] y Machala et al. [9], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se transforma en $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ completamente para temperaturas superiores a 950 °C aproximadamente. Como consecuencia, la ausencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la muestra HEL se traduce en un tratamiento térmico por encima de ese valor. Por el contrario, la maguemita sigue presente en las arcillas horneadas de CO ya que es sometida a un tratamiento térmico ligeramente inferior.

7.3. Síntesis de partículas de α - y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sustituidas con titanio mediante sol-gel en un medio ácido

Por último, para intentar comprobar la fiabilidad de los resultados obtenidos se procede a la síntesis de partículas de óxido de hierro III sustituidas por titanio mediante una receta sol-gel diseñada expresamente con este propósito. En un principio se escoge la receta desarrollada en el capítulo IV ya que se sintetizan partículas con tamaños similares a los que se detectan en estos restos arqueológicos. Si se sigue esta receta se obtienen muestras heterogéneas tanto composicional como morfológicamente, pero resulta interesante, ya que se pueden estudiar tanto la fase hematita como $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al mismo tiempo. En ella, se adiciona CTAB como surfactante y se propone una sustitución catiónica del 2%. Este porcentaje, aunque sea relativamente bajo, está pensado para que no se formen clústeres de dióxido de titanio y que se introduzca en la estructura cristalina de los óxidos de hierro modificando ligeramente sus propiedades estructurales como se observa en las muestras CO y HEL.

Por otro lado, en el capítulo VI se elabora un estudio en función del tiempo de la agitación magnética de la receta sol-gel y se examina la influencia que ejercen el CTAB y el glicerol cuando son añadidos en la misma disolución. Se obtiene una distribución de tamaños de partícula estrecha y un alto grado de pureza de fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para 7 días de agitación. Para poder comparar con esta receta donde solamente se añade CTAB, se emplean estas mismas condiciones de síntesis pero con una la sustitución catiónica del Fe por Ti del 2%.

7.3.1. Recetas sol-gel con sustituciones de titanio

Se preparan dos recetas, una sólo con CTAB y otra con CTAB y glicerol. La receta empleada en este caso es idéntica a la desarrollada en los capítulos anteriores (Figura 6.1), salvo por la adición del precursor de titanio. Como precursor de titanio se elige oxipropóxido de titanio IV (OPTi) ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, Sigma-Aldrich >97%), que es un alcóxido fácilmente soluble en etanol y, al igual que ocurre con el TEOS, se hidroliza y policondensa fácilmente. Para saber la cantidad de OPTi que se necesita añadir para obtener un 2% sustituido se parte primero de la cantidad de hierro presente en la receta previa. En ella se utilizan 4.081 g de nitrato de hierro nonahidratado que equivalen a n moles de hierro (n_{Fe}):

$$n_{Fe} = 3 n_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = \frac{3 \cdot \text{masa } Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O}{\text{peso molecular } Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} \quad [7.1]$$

$$n_{Fe} = \frac{3 \cdot 4.081 \text{ g de } Fe(NO_3)_3}{241.86 \text{ g/mol}} = 0.05062 \text{ mol} \quad [7.2]$$

Por tanto, un 2% de titanio sustituido es:

$$n_{Ti} = 0.02 n_{Fe} = 0.00101 \text{ mol} \quad [7.3]$$

Como el n_{Ti} es igual a n_{OPTi} se tiene:

$$n_{Ti} = n_{OPTi} = \frac{\text{densidad } OPTi \cdot \text{volumen } OPTi}{\text{peso molecular } OPTi} = \frac{0.96 \text{ g/ml} \cdot \text{volumen } OPTi}{284.22 \text{ g/mol}} \quad [7.4]$$

Despejando el volumen:

$$\text{volumen} = 0.29902 \text{ ml de } OPTi \quad [7.5]$$

Ahora solo queda restar los moles de titanio sustituido a los de hierro y recalcular los gramos de nitrato de hierro nonahidratado.

$$n_{Fe \text{ sin sustituir } Ti} = n_{Fe} - n_{Ti} = 0.04961 \text{ mol} ; m_{Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O} = 3.999 \text{ g} \quad [7.6]$$

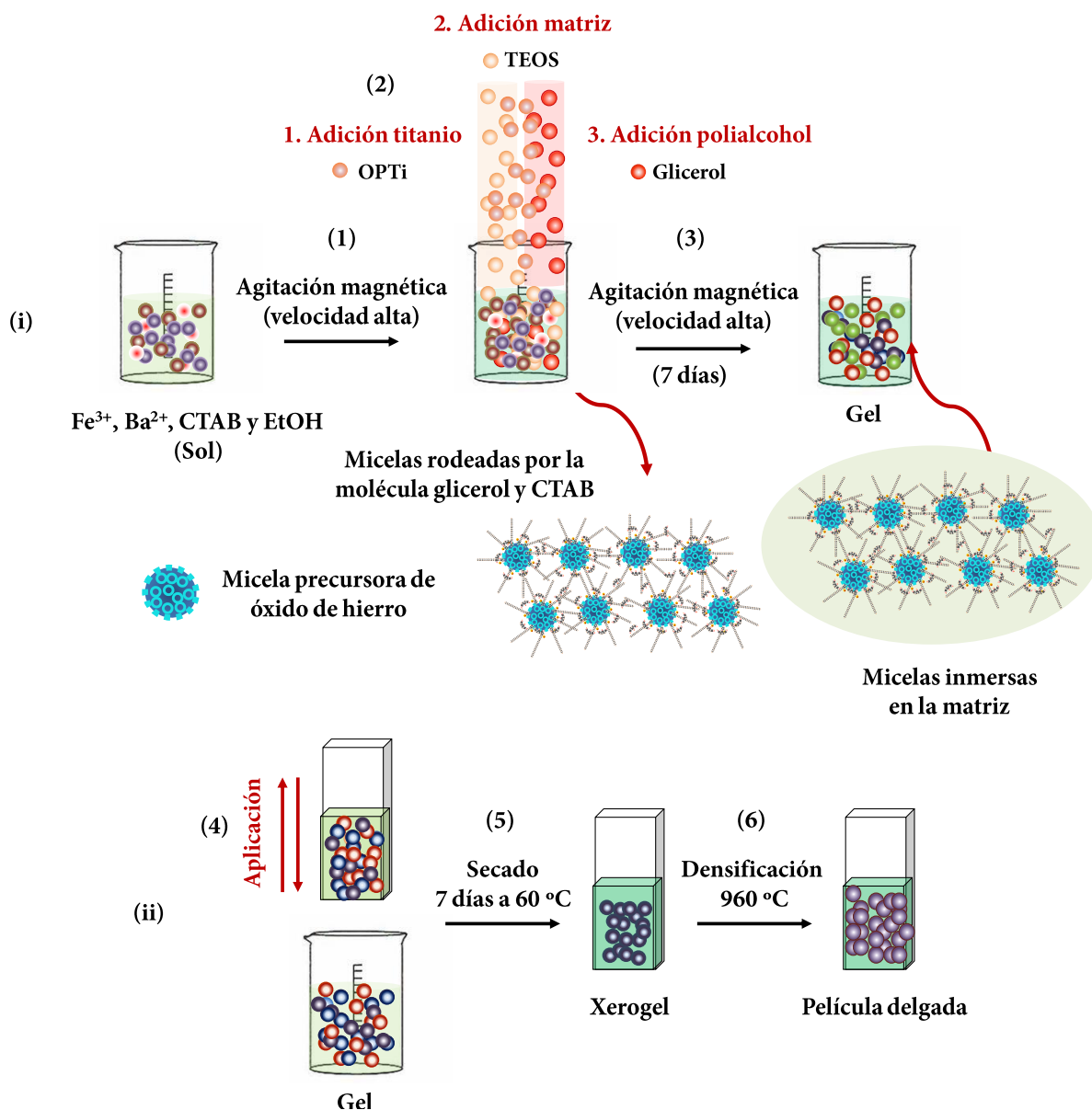


Figura 7.10. Esquema de los pasos seguidos para la obtención de películas compuestas por partículas de óxido de hierro III sustituidas con titanio y asistidas por CTAB y glicerol en un medio ácido. (i) Primeramente se disuelven en etanol los nitratos de hierro y bario junto con el surfactante CTAB. Cuando la disolución es homogeneizada mediante agitación magnética, se añade el TEOS y el OPTi gota a gota. En este paso, se adiciona el glicerol gota a gota en el caso de la segunda receta. (ii) Transcurrida 1 semana de agitación magnética a temperatura ambiente se realizan los recubrimientos por *dip-coating* a una velocidad de 4 mm/s para obtener grandes espesores. Más tarde, las muestras se introducen en una estufa a 60 °C durante 1 semana, donde se liberan los excedentes de agua y grupos alcohólicos. Después de este tiempo se llevan a cabo los tratamientos térmicos de densificación.

Volviendo a la síntesis, el OPTi se añade en el sol gota a gota antes de añadir el TEOS. Se esperan unos minutos hasta llegar a la homogeneización de la disolución y se añade el TEOS acto seguido. La disolución queda homogeneizada al transcurrir una hora aproximadamente y se añade el glicerol ($C_3H_8O_3$, *Sigma-Aldrich* >99%) con una relación molar entre TEOS y glicerol de 1:1.5 respectivamente. La viscosidad aumenta considerablemente y se mantiene la disolución agitándose magnéticamente a una velocidad vigorosa a temperatura ambiente durante 7 días (Figura 7.10i). Después de este tiempo, se realizan recubrimientos sobre Si(100) mediante *dip-coating* y se introducen las muestras en una estufa a 60 °C en aire para que se evapore el excedente de los grupos alcohólicos formados y parte del agua del nitrato (Figura 7.10ii). Transcurrido este tiempo se introducen las muestras en una caja de grafito y se realizan tratamientos térmicos a 960 °C en aire con una rampa de subida de 1 °C/min.

7.3.2. Caracterización estructural de las muestras mediante CRM

Estas muestras poseen un 2% molar de titanio con respecto al hierro. Los enlaces Si-O presentan una gran estabilidad química en un amplio rango de temperaturas. Por tanto, no se espera que los átomos de titanio reaccionen con los de silicio y formen parte de la matriz de sílice. Entonces, se tiene una receta asistida por CTAB y por otro con CTAB-glicerol con un porcentaje de 2% de titanio sustituido en la estructura del óxido de hierro sintetizado. En la Figura 7.11 se presentan imágenes ópticas captadas con el equipo CRM correspondientes a las muestras preparadas a 960 °C. La microestructura y la morfología son completamente distintas en las dos muestras estudiadas. Cuando se realizan los recubrimientos no existen en ningún caso zonas sin recubrir. Pero después del tratamiento de densificación, se observa el sustrato de silicio en diversas áreas. En la receta con CTAB se observan signos de retracción y compactación de la película debido al calentamiento térmico y a que son espesores relativamente grandes (para rebajar la energía de volumen de la película). La muestra queda fracturada formando extensas mesetas de decenas de micras con geometría rectangular (Figura 7.11a). La superficie de estas mesetas poseen un cierto grado de granulación y se observan partículas con tamaños cercanos a la micra que sobresalen de la misma (Figura 7.11b). En el capítulo IV se sintetizan micropartículas de óxido de hierro que emergen de la matriz de sílice y que forman parte de mesetas circulares con diámetros que varían en las decenas de

micras (Figuras 4.2-3). Por tanto, el efecto de la adición del alcóxido de titanio hace variar la microestructura de la película. No ocurre lo mismo con la muestra que contiene CTAB y glicerol. La morfología cambia drásticamente quedando evidente la interacción entre ambos agentes estéricos (Figura 7.11c). Se observan segmentos ramificados interconectados de los cuales se desprenden glóbulos con tamaños de pocas micras donde se detectan partículas de menor tamaño (Figura 7.11d).

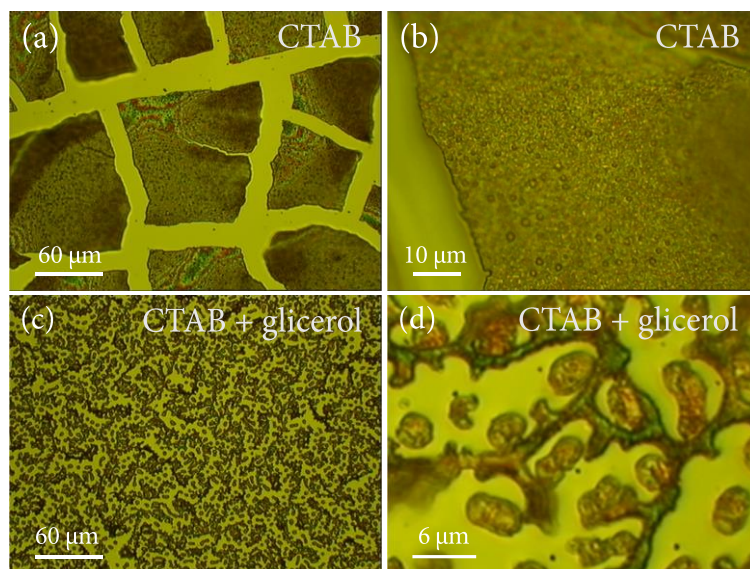


Figura 7.11. Micrografías ópticas adquiridas con el sistema CRM con diferentes magnificaciones para muestras tratadas a 960 °C siguiendo una receta sol-gel adicionando CTAB+glicerol (a-b) y CTAB solamente (c-d).

Ahora se procede a examinar las muestras mediante un análisis Raman donde se recogen varios espectros en la muestra con CTAB. Aquí, se detecta una única señal que se repite en todas las zonas estudiadas (Figuras 7.12a-b). Este espectro parece ser la combinación de varios compuestos no discriminables con la resolución del equipo de CRM. Por un lado, presenta similitudes al espectro Raman de la hematita o al menos posee una misma estructura tipo corindón [3]. Por otro, parece que existen bandas que son comunes a la fase ϵ -Fe₂O₃ (zonas señaladas con un recuadro de color amarillo en la Figura 7.12b) [11]. En el rango comprendido entre 100 y 200 cm^{-1} , aparecen tres bandas que son típicas de una estructura ortorrómbica como es la fase ϵ -Fe₂O₃ y coinciden aproximadamente en su posición en frecuencias. Sin embargo, si se atiende al segundo rango de frecuencias donde la forma de las bandas y el número de las mismas se asemeja al espectro Raman de la fase ϵ -Fe₂O₃ (450-750 cm^{-1}), los modos están fuertemente

desplazados hacia frecuencias menores (Figura 7.12b). Esto quiere decir que la red cristalina se encuentra más relajada en comparación con la estructura cristalina de ε - Fe_2O_3 pura [11]. Aparte de estas bandas, no se observan claramente el resto de los modos en la zona espectral entre 250 y 450 cm^{-1} , ni el prominente sobretono con máximo en torno a 1450 cm^{-1} . Como consecuencia, los resultados Raman no resultan concluyentes en la existencia de fase ε - Fe_2O_3 en esta muestra con los datos aportados, aunque existan evidencias de ello. Solamente se puede afirmar que existe hematita junto con otro compuesto que comparte algunos modos vibracionales similares en forma y magnitud a los de la fase ε - Fe_2O_3 .

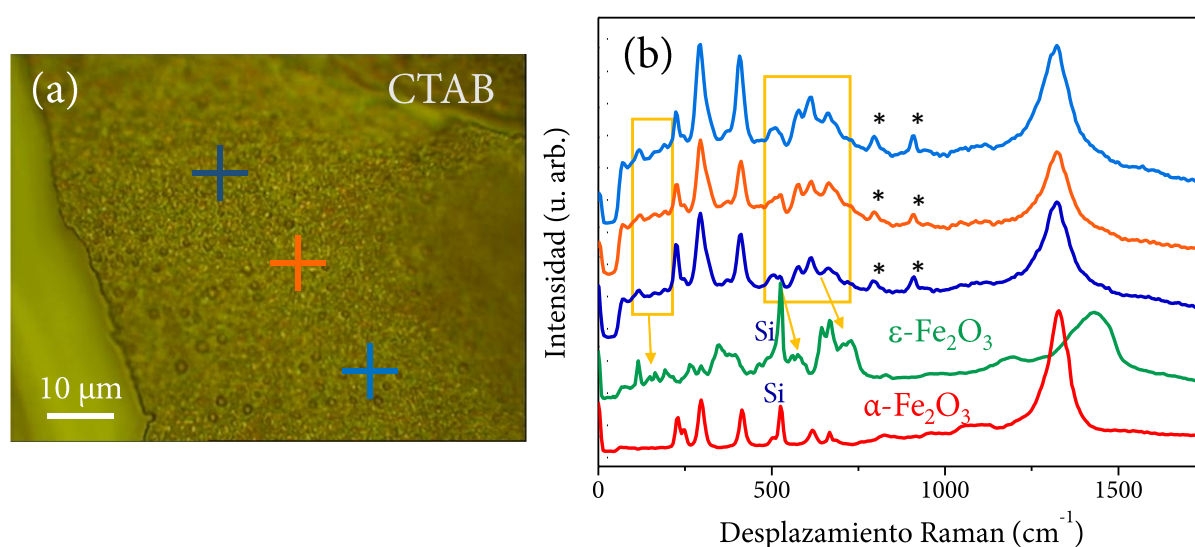


Figura 7.12. (a) Micrografía óptica tomada con el sistema CRM de la muestra preparada a $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ siguiendo una receta sol-gel asistida por el surfactante CTAB; (b) Espectros Raman calculados a partir del promedio de seis espectros recogidos en los puntos señalados con una cruz con un tiempo de integración de 30 s . Los colores de los espectros Raman de la Figura (b) se corresponden con las cruces del mismo color. En la Figura (b) se añaden los espectros Raman de una micropartícula de ε - Fe_2O_3 (color verde) y de una micropartícula de α - Fe_2O_3 (color rojo) por comparación [11]. Se añaden dos recuadros amarillos indicando las zonas espectrales donde se detectan modos vibracionales que poseen características similares a la fase ε - Fe_2O_3 . Los asteriscos indican la presencia de Ti-O_x amorfo con diferente grado de coordinación [39].

Resulta interesante como la sustitución de un 2% de titanio solamente en las nanopartículas de óxido de hierro induce a cambios estructurales tan acusados. Estos cambios parecen no afectar en gran medida a la hematita, ya que mantienen la relación de intensidad de las bandas y sus posiciones similares al correspondiente espectro de su forma pura. Con respecto al otro compuesto, si se trata de ε - Fe_2O_3 sustituida con titanio,

los cambios estructurales son moderados. Otro detalle a tener en cuenta son dos bandas estrechas que aparecen alrededor de 800 y 900 cm^{-1} (Figura 7.12b). Generalmente, estos modos Raman proceden de titanatos en los que dependiendo de la coordinación del titanio con el oxígeno, estarán situados en una frecuencia determinada. Por ejemplo, en compuestos con coordinación TiO_4 las vibraciones moleculares caen entre 700 y 800 cm^{-1} . Para una coordinación TiO_5 la frecuencia máxima es de 900 cm^{-1} y en el caso de presentar una coordinación TiO_6 están localizados entre 600 y 800 cm^{-1} , dependiendo de la distorsión del enlace Ti-O_6 [39]. Estos compuestos no forman parte de la estructura cristalina de ningún óxido de hierro ni forman titanato de hierro (ilmenita, FeTiO_3) [34]. Por tanto, se tratan de titanios rodeados de oxígenos ordenados en diferentes coordinaciones pero que no forman una estructura cristalina definida, es decir, podrían ser amorfos. Esto se traduce en la existencia de un porcentaje de titanio que no se introduce como elemento sustitutivo y queda sin reaccionar con el óxido de hierro.

En la Figura 7.13 se representan los espectros correspondientes a los polimorfos α -y ϵ - Fe_2O_3 detectados en HEL junto con uno de los espectros Raman adquiridos en la muestra con CTAB para saber si poseen características similares que conduzcan a la justificación del titanio como elemento sustitutivo en las dos estructuras polimórficas del óxido de hierro III.

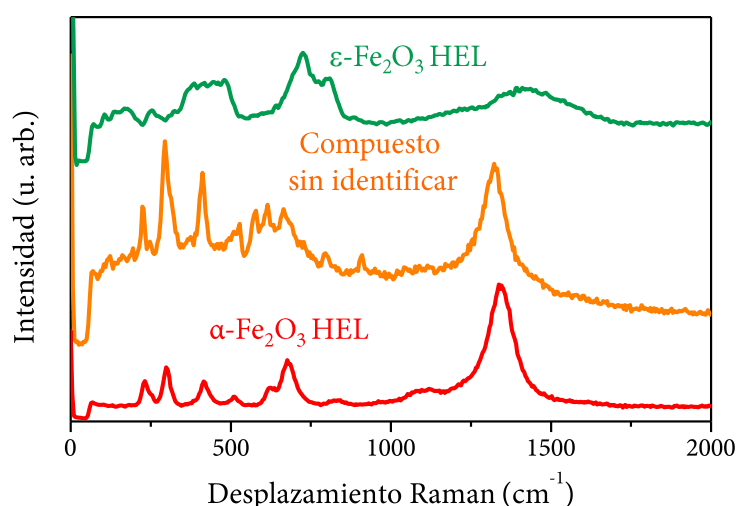


Figura 7.13. Comparación de espectros Raman promedio recolectados en HEL correspondientes a la fase ϵ - Fe_2O_3 (color verde) y a la fase α - Fe_2O_3 (color rojo), con el espectro de color naranja de la Figura 7.12.

Como se puede observar en la Figura 7.13, el compuesto sin identificar (color naranja) posee características comunes a α - y ε - Fe_2O_3 de la muestra HEL, sobre todo la fase α - Fe_2O_3 . Es probable que la señal Raman recogida sea el resultado de la combinación de ésta con otro compuesto con propiedades estructurales parecidas a las de la fase ε - Fe_2O_3 . Sin embargo, el modo atribuido al desorden en torno a 680 cm^{-1} no aparece ni con la misma forma ni intensidad que en la muestra HEL. Por tanto, esta vía química no es válida para corroborar el grado de sustitución catiónica ni el elemento sustitutivo.

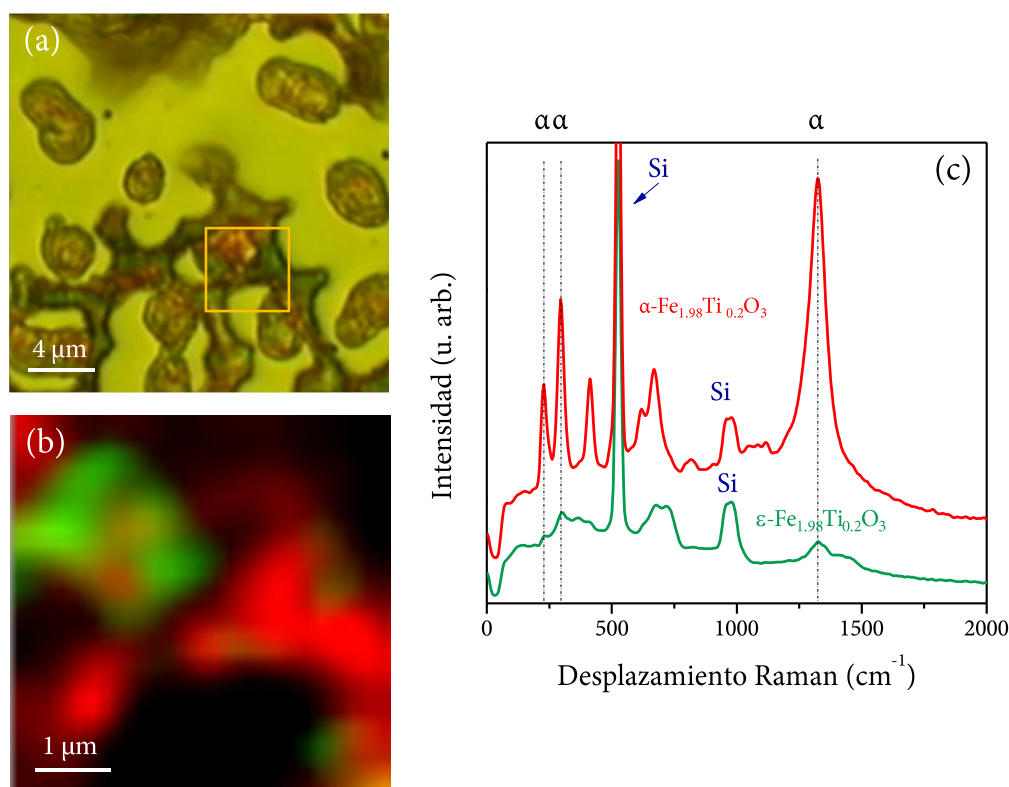


Figura 7.14. Muestra preparada a 960 °C con adición de CTAB y glicerol: (a) Micrografía óptica tomada con el sistema CRM; (b) Imagen de intensidad Raman en el plano XY correspondiente a la zona recuadrada con color amarillo en la Figura (a). Se recogen espectros cada 100 nm con un tiempo de integración de 2 s. El rango de integración espectral escogido para la fase α - Fe_2O_3 (color rojo) comprende desde 1300 cm^{-1} hasta 1350 cm^{-1} . En cambio, para la fase ε - Fe_2O_3 (color verde) se elige un rango espectral desde 685 cm^{-1} hasta 770 cm^{-1} ; (c) Espectros Raman promedio de los polimorfos de α - y ε - Fe_2O_3 obtenidos a partir de la imagen de intensidad de la Figura (b). Se añaden guías visuales verticales en las posiciones de algunos máximos de las bandas de la hematita.

En cambio, la muestra donde se adiciona tanto CTAB como glicerol presenta características polimórficas distintas cuando se realizan microbarridos Raman. Se distinguen en este caso dos espectros Raman distintos: uno correspondiente a hematita [11,30] y otro que recuerda al espectro Raman de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ con trazas de hematita (Figuras 7.14b-c) [30]. De la imagen de intensidad Raman adquirida en el plano XY se observa que ambos compuestos se diferencian prácticamente. Los segmentos ramificados están compuestos principalmente por hematita y los glóbulos que encierran partículas en donde se detecta el espectro que muestra rasgos estructurales similares a nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ con trazas de hematita (Figura 7.14c) [30].

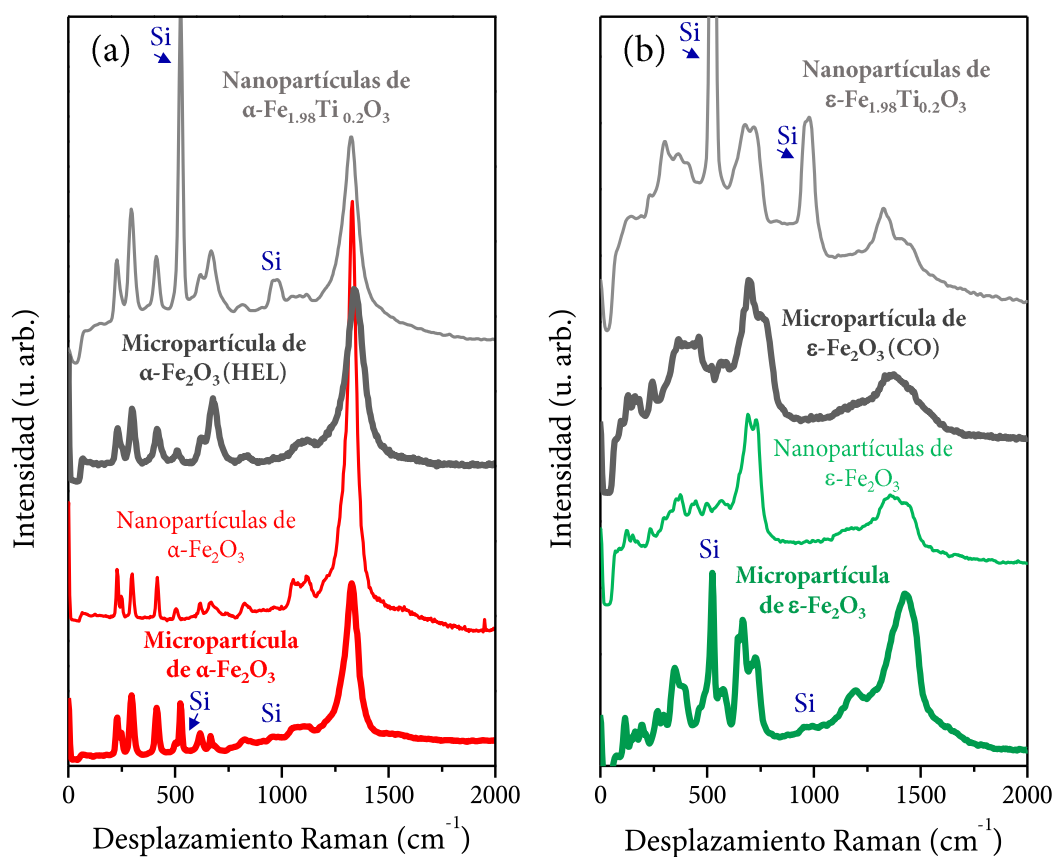


Figura 7.15. Comparativa de espectros Raman promedio recogidos en las muestras HEL y CO con respecto al tamaño (en la micro- y nanoescala) y a su estado puro para los polimorfos α -Fe₂O₃ (a) y ϵ -Fe₂O₃ (b) [11,30,31].

El espectro de la hematita sintetizada con la ruta sol-gel adicionando CTAB y glicerol, sí presenta las mismas características estructurales que las estudiadas en las muestras arqueológicas. El modo localizado a $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ posee una gran intensidad y su

relación de intensidades con el resto de los modos es similar a los espectros Raman observados en las muestras CO y HEL (Figura 7.16a). Por tanto, se propone que el titanio sea el elemento que actúa como catión sustitutivo en la estructura hexagonal de la hematita. Yendo más lejos, si se asume la idea de que el grado de sustitución de titanio existente en la estructura cristalina de la fase ϵ -Fe₂O₃ es el mismo que en el caso de la hematita, el espectro Raman superior de la Figura 7.16b se correspondería con nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ sustituidas con titanio. Atendiendo al espectro Raman de nanopartículas de ϵ -Fe₂O₃ (color verde), los modos vibracionales que se localizan entre 600 y 750 cm^{-1} presentan grandes similitudes, de ahí que se proponga que sean nanopartículas y no micropartículas. Con esto y teniendo en cuenta la forma e intensidad del resto de los modos Raman, se puede pensar que la fase ϵ -Fe₂O₃ sintetizada posee las mismas propiedades estructurales salvo por el tamaño de la partícula. En las muestras arqueológicas el polimorfo ϵ -Fe₂O₃ aparece con un tamaño mayor traduciéndose en una mayor intensidad de los modos y una mayor resolución de los mismos.

7.4. Resumen y principales conclusiones

Esta investigación desvela una potente caracterización para la identificación de diferentes óxidos de hierros mediante la combinación de medidas de magnetismo de rocas y CRM. Las medidas de magnetismo de rocas son especialmente sensibles a las fases de alta imanación, factor determinante en la identificación de los portadores de imanación de la NRM. En cambio, CRM puede detectar fases minerales a escala micrométrica y en particular, identificar complejas mezclas de óxidos de hierro en piezas arqueológicas. Como consecuencia, este estudio es un claro ejemplo de cómo la técnica CRM puede ser empleada para conocer las propiedades magnéticas de los minerales presentes y, por tanto, usarse en estudios arqueomagnéticos y paleomagnéticos.

La tarea de identificar la fase ϵ -Fe₂O₃ en las dos muestras examinadas es sorprendente, así como la observación de la transformación entre los distintos polimorfos de óxido de hierro III (γ -Fe₂O₃ \rightarrow ϵ -Fe₂O₃ \rightarrow α -Fe₂O₃). Para muestras crecidas de manera sintética, la estabilidad depende principalmente del tamaño de partícula,

siendo maguemitita más estable para partículas de menor tamaño, ϵ -Fe₂O₃ para tamaños intermedios y hematita para tamaños más grandes. En todo caso, todos estos tamaños referidos están confinados en la nanoescala ($d < 30 \text{ nm}$).

Sin embargo, resulta interesante que los tamaños de las partículas de ϵ -Fe₂O₃ observadas tanto en la muestra CO como en la muestra HEL, posean tamaños localizados en la microescala. Una posibilidad es la sustitución catiónica por parte del titanio en la estructura cristalina de ϵ -Fe₂O₃ aportando estabilidad estructural para grandes tamaños. Esta idea surge de la intensidad moderada detectada en el modo atribuido al desorden cristalino (680 cm^{-1}) en el espectro Raman de la hematita. El origen de este efecto es la incorporación del titanio en su estructura cristalina. Por tanto, teniendo en cuenta la serie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, parece lógico que los contenidos de titanio en los óxidos de hierro sean extrapolables para ϵ -Fe₂O₃ y maguemitita también. Debido a estos niveles de sustitución las propiedades magnéticas se ven influencias drásticamente si son comparadas con las correspondientes al compuesto puro. Todos estos efectos dan lugar a un cierto grado de dificultad en la identificación de los materiales magnéticos presentes en las muestras arqueológicas dado que varían notablemente sus propiedades físicas y forman parte de muestras con un alto grado de heterogeneidad. Con respecto a las propiedades magnéticas, la temperatura de Curie disminuye desde los 227 °C (en estado puro para ϵ -Fe₂O₃), hasta los 169 °C y los 188 °C para las muestras CO y HEL respectivamente. Si se atiende a las propiedades estructurales, los espectros Raman varían en su forma, el número de modos y la intensidad relativa de los mismos si se comparan con el espectro Raman correspondiente en forma pura. Estos cambios son más relevantes en la muestra CO y se propone que el grado de sustitución de titanio es mayor que en HEL.

Para comprobar la sustitución del titanio se preparan dos recetas sol-gel asistidas por CTAB y por CTAB + glicerol en un medio ácido con el objetivo de sintetizar partículas de hematita y de ϵ -Fe₂O₃ que posean las mismas características estructurales que las observadas en las muestras CO y HEL. Se escoge un 2% de sustitución catiónica ya que según la forma del espectro Raman y las temperaturas de Curie correspondientes a maguemitita/magnetita, tienen sentido con porcentajes bajos de titanio.

Aunque se trate de un estudio preliminar, el espectro Raman de la hematita es prácticamente idéntico al observado en las muestras CO y HEL siguiendo una receta asistida con CTAB + glicerol. Además, el espectro Raman de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta grandes similitudes con los encontrados en las cerámicas, pero existen diferencias por efectos de tamaño. Este espectro recuerda más a un espectro de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con tamaños nanométricos y no micrométricos como aparecen en las muestras CO y HEL. Por tanto, queda justificada la naturaleza catiónica del titanio en las estructuras cristalinas de los óxidos de hierro ϵ - y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Eso sí, queda seguir estudiando en la misma línea para intentar obtener tamaños más grandes en el caso de ϵ sustituida por titanio y la correlación con las muestras arqueológicas será completa. Cuando se consiga este objetivo, se procederá a realizar medidas de magnetismo de rocas y se establecerá una correlación del porcentaje sustituido de titanio y el tamaño de partícula. Para concluir, el empleo de la técnica CRM permite la identificación de diferentes óxidos de hierro en las muestras arqueológicas a escala micrométrica. Ésto, unido a las medidas convencionales de magnetismo de rocas (tipo *bulk*), conduce a una completa perspectiva de la mineralogía e historia térmica de las muestras estudiadas.

7.5. Referencias del capítulo VII

- [1] Dunlop D. J. and Ozdemir O., *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*, Cambridge University Press (1997)
- [2] Cui Y., Verosub K. L., Roberts A. P. and Kovacheva M., Mineral magnetic studies of archaeological samples: Implications for sample selection for paleointensity determinations, *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity* **49**, 567–585 (1997)
- [3] Cornell R. M. and Schwertmann U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed. WILEY-VCH (1996)
- [4] McIntosh G., Kovacheva M., Catanzariti G., Osete M. L. and Casas L., Widespread occurrence of a novel high coercivity, thermally stable, low unblocking temperature magnetic phase in heated archeological material, *Geophysical Research Letters* **34**, L21302 (2007)
- [5] McIntosh G., Kovacheva M., Catanzariti G., Donadini F. and Osete M. L., High coercivity remanence in baked clay materials used in archeomagnetism, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **12**, Q02003 (2011)
- [6] Sprain C. J., Feinberg J. M., Renne P. R. and Jackson M., Importance of titanohematite in detrital remanent magnetizations of strata spanning the Cretaceous-Paleogene boundary, Hell Creek region, Montana, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **17**, 660–678 (2016)

- [7] Moskowitz BM, Hargraves RB. Magnetic cristobalite (?): A possible new magnetic phase produced by the thermal decomposition of nontronite, *Science* **225**, 1152–1154 (1984)
- [8] Tronc E., Chaneac C. and Jolivet J.P., Structural and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* **139**, 93–104 (1998)
- [9] MacHala L., Tucek J and Zboril R., Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review, *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011)
- [10] Dejoie C., Sciau P., Li W., Noe L., Mehta A., Chen K., Luo H., Kunz M., Tamura N. and Liu Z., Learning from the past: Rare ϵ -Fe₂O₃ in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares, *Scientific Reports* **4**, 4941 (2014)
- [11] Lopez-Sanchez J., Serrano A., del Campo A., Abuin M., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ϵ -Fe₂O₃ micro- and nanoparticles, *Chemistry of Materials* **28**, 511–518 (2016)
- [12] Leon Y., Sciau P., Goudeau P., Tamura N., Webb S. and Mehta A., The nature of marbled Terra Sigillata slips: A combined μ XRF and μ XRD investigation, *Applied Physics A* **99**, 419–425 (2010)
- [13] Leon Y., Lofrumento C., Zoppi A., Carles R., Castellucci E. M. and Sciau P., Micro-Raman investigation of Terra Sigillata slips: A comparative study of central Italian and southern Gaul productions, *Journal of Raman Spectroscopy* **41**, 1550–1555 (2010)
- [14] Leonhardt R., Analyzing rock magnetic measurements: The RockMagAnalyzer 1.0 software, *Computers & Geosciences* **32**, 1420–1431 (2006)
- [15] Ozdemir O. and Moskowitz B. M. First reported measurements of magnetofriction of ATM60, *Geophysical Research Letters* **19**, 2361–2364 (1992)
- [16] Lowrie W., *Fundamentals of Geophysics*, 2nd edition. Cambridge University Press (2007)
- [17] Bellot-Gurlet L., Neff D., Reguer S., Monnier J., Saheb M. and Dillmann P., Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media, *Journal of Nano Research* **8**, 147–156 (2009)
- [18] Jubb A. M. and Allen H. C., Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2**, 2804–1282 (2010)
- [19] Colomban P., Lapis lazuli as unexpected blue pigment in Iranian Lajvardina ceramics, *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 420–423 (2003)
- [20] Medeghini L., Mignardi S, De Vito C, Bersani D, Lottici PP, Turetta M, Costantini J., Bacchini E., Sala M. and Nigro L., The key role of micro-Raman spectroscopy in the study of ancient pottery: The case of pre-classical Jordanian ceramics from the archaeological site of Khirbet al-Batrawy, *European Journal of Mineralogy* **25**, 881–893 (2013)

- [21] Wang T., Sanchez C., Groenen J. and Sciau P., Raman spectroscopy analysis of Terra Sigillata: The yellow pigment of marbled Sigillata, *Journal of Raman Spectroscopy* **47**, 1522-1527 (2016)
- [22] Bersani D., Lottici P. P. and Montenero A., A micro-Raman study of iron-titanium oxides obtained by sol-gel synthesis, *Journal of Materials Science* **35**, 4301–4305 (2000)
- [23] Prinsloo L. C., Colomban P., Brink J. D. and Meiklejohn I., A Raman spectroscopic study of the igneous rocks on Marion Island: A possible terrestrial analogue for the geology on Mars, *Journal of Raman Spectroscopy* **42**, 626–632 (2011)
- [24] Vasquez G. C., Peche-Herrero M. A., Maestre D., Gianoncelli A., Ramirez-Castellanos J., Cremades A., Gonzalez-Calbet J. M. and Piqueras J., Laser-induced anatase-to-rutile transition in TiO₂ nanoparticles: Promotion and inhibition effects by Fe and Al doping and achievement of micropatterning, *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 11965–11974 (2015)
- [25] Seitz G., Penin N., Decoux L., Wattiaux A., Duttine M. and Gaudon M., Near the ferric pseudobrookite composition (Fe₂TiO₅), *Inorganic Chemistry* **55**, 2499–2507 (2016)
- [26] Iwauchi K. and Ikeda Y., Magnetic properties of sintered Fe₂TiO₅, *Physical State Solids (A)* **119**, K71 (1990)
- [27] Fajarin R., Purwaningsih H., Widyastuti, Susanti D. and Helmy R. K., Milling time and temperature dependence on Fe₂TiO₅ nanoparticles synthesized by mechanical alloying method 2013, 63–66 (2014)
- [28] Ohkoshi S-I., Namai A., Imoto K., Yoshikiyo M., Tarora W., Nakagawa K., Komine M., Miyamoto Y., Nasu T., Oka S. and Tokoro H., Nanometer-size hard magnetic ferrite exhibiting high optical-transparency and nonlinear optical-magnetoelectric effect, *Scientific Reports* **5**, 1–11 (2015)
- [29] Tite. M. S., Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion: A reassessment, *Archaeometry* **11**, 131-143 (1969)
- [30] Lopez-Sanchez J., Munoz-Noval A., Serrano A., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Perez L., Carmona N. and Rodriguez de la Fuente O., Growth, structure and magnetism of ε-Fe₂O₃ in nanoparticle form, *RSC Advances* **6**, 46380 (2016)
- [31] Lopez-Sanchez J, Munoz-Noval A, Castellano C, Serrano A, del Campo A, Cabero M, Varela M., Abuin M., de la Figuera J., Marco J. F., Castro G. R., Rodriguez de la Fuente O. and Carmona N., Origin of the magnetic transition at 100 K in ε-Fe₂O₃ nanoparticles studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 485701 (2017)
- [32] Springer award thesis: Serrano A., *Modified Au-based nanomaterials studied by surface plasmon resonance spectroscopy* (2015)

- [33] Rull F., Martinez-Frias J. and Rodriguez-Losada J. A., Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I, *Journal of Raman Spectroscopy* **38**, 239–244 (2007)
- [34] Dennenwaldt T., Lubbe M., Winklhofer M., Muller A., Dobliger M., Nabi H. S., Gandman M., Cohen-Hyams T., Kaplan W. D., Moritz W., Pentcheva R. and Scheu C., Insights into the structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ thin films with $x = 0.44$ grown on Al_2O_3 (0001), *Journal of Materials Science* **50**, 122–137 (2015)
- [35] Yogi A. and Varshney D. Magnetic and structural properties of pure and Cr-doped haematite: $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), *Journal of Advanced Ceramics* **2**, 360–369 (2013)
- [36] Zoppi A., Lofrumento C., Castellucci E. M. and Sciau P. Al-for-Fe substitution in hematite: the effect of low Al concentrations in the Raman spectrum of Fe_2O_3 , *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 40–46 (2008)
- [37] Ozdemir O. and Banerjee S. K., High temperature stability of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). *Geophysical Research Letters* **11**, 161–164 (1984)
- [38] da Costa G. M., de Grave E., Bowen L. H., de Bakker P. M. A. and Vandenberghe R. E., Temperature dependence of the hyperfine parameters of maghemite and Al-substituted maghemites, *Physics and Chemistry of Minerals* **22**, 178–185 (1995)
- [39] Deo G., Turek A. M., Wachs I. E., Huybrechts D. R. C. and Jacobs P. A., Characterization of titania silicalites, *Zeolites* **13**, 365–373 (1993)

Capítulo VIII

8. Conclusiones

8.1. Conclusiones principales de la tesis

En este capítulo se resaltan las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la tesis para el material estudiado óxido de hierro épsilon. El objetivo principal de la tesis es sintetizar este material con tamaños de partícula establecidos tanto en la nano- como en la microescala, de gran pureza, de manera reproducible y estudiar sus propiedades físicas en función de la temperatura. Para ello, se diseñan diversas recetas por la técnica sol-gel siguiendo diferentes rutas sintéticas con las que se obtienen satisfactoriamente polvos, monolitos y recubrimientos de este material. A continuación se detallan las ideas y el camino realizado para la consumación de esta tesis doctoral:

⇒ En la primera parte del trabajo se elabora una receta para sintetizar este elusivo polimorfo de la forma más pura posible (>90%) para poder comparar sus propiedades, tanto magnéticas como estructurales, con las reportadas por otros trabajos. Una vez fabricada esta fase y examinada por las técnicas que emplean otros autores (XRD, TEM, Mössbauer y SQUID), se añaden técnicas donde su comportamiento no se ha estudiado hasta este trabajo. Estas técnicas son CRM y EXAFS. CRM aporta información composicional, tamaño de partícula, orientación preferente y cantidad de material (entre otros), de manera local. En cambio, EXAFS proporciona información del orden cristalino a corto alcance de manera masiva. La caracterización llevada a cabo con estas dos técnicas sumada a las que se emplean normalmente para estudiar este material,

ayuda a la comprensión de sus propiedades estructurales así como de su comportamiento magnético en función de la temperatura y del tamaño de partícula.

El polvo constituido predominantemente por nanopartículas de fase ε -Fe₂O₃ posee una distribución del tamaño de partícula comprendido entre ~ 4 y 35 nm siguiendo una distribución normal con un dominio cristalino promedio de $\sim 17\text{ nm}$. Con estos tamaños, se realizan medidas mediante CRM y se presenta el primer espectro Raman correspondiente a nanopartículas de ε -Fe₂O₃. Este espectro Raman varía notoriamente en función del tamaño de partícula como se estudia en el capítulo IV, donde se obtienen micropartículas de ε -Fe₂O₃. Desafortunadamente, debido al reducido tamaño de las nanopartículas y a su interacción con la matriz amorfa de sílice, éstas poseen un orden de corto alcance que solamente llega a los primeros vecinos (primeras capas Fe-O). Por ello, no se pueden estudiar las capas a mayores distancias en este caso.

Relacionado con su comportamiento magnético se estudia su evolución en función de la temperatura desde 5 K hasta 1000 K observando las dos transiciones que posee. La que se encuentra en torno a $\sim 100\text{ K}$, marca la temperatura debajo de la cual el material tiene un orden magnético incommensurado con modulación cuadrada. Por encima de ésta, tiene un orden colineal ferrimagnético que se extiende hasta los 500 K . Sobrepasada ésta, el material se comporta como paramagnético. Todo esto se observa claramente a través de las medidas realizadas tanto con SQUID como con VSM donde se aprecian cambios en los ciclos de histéresis en función de la temperatura y de cómo éstos varían particularmente a lo largo de estas transiciones magnéticas.

⇒ En la segunda parte de este trabajo quedan englobados los capítulos IV, V y VI. En ellos se desarrollan diferentes recetas sol-gel para la obtención de partículas de ε -Fe₂O₃ embebidas en películas de sílice depositadas sobre sustratos de Si(100). Esto supone un avance concerniente a la síntesis de este material ya que no se conoce en la literatura científica la obtención de este tipo de muestras crecidas por sol-gel. Estas recetas se diseñan con un objetivo claro: rodear a la micela precursora de óxido de hierro para evitar que se agregue con otras y así no formar otras fases de óxido de hierro más estables a mayores tamaños de partícula. Para ello estas síntesis son asistidas por el surfactante CTAB (capítulo IV), el polialcohol glicerol (capítulo V) y por ambos (capítulo VI). Además, aparte de probar con diferentes temperaturas de densificación,

se prueba con una atmósfera al aire y otra con deficiencia en oxígeno (recipientes de grafito).

⇒ Con la receta asistida solamente con CTAB y con una atmósfera reductora se consiguen sintetizar partículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con tamaños comprendidos entre 200 nm y $2.2\text{ }\mu\text{m}$. Estas dimensiones suponen de las más elevadas comparadas con las encontradas en la bibliografía concerniente a este polimorfo. Además de su tamaño, la gran calidad cristalina (se encuentran facetadas) y la distancia entre partículas, hace posible realizar estudios en función del ángulo de polarización, de la potencia de láser irradiada y en función de la temperatura mediante CRM. Aquí se observa *in-situ* la transición de fase desde $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hasta $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta transición es relativamente abrupta (ya que existen unos valores de potencia irradiada de coexistencia de fases), y no es reversible. Aparte de esto, del estudio en función de la temperatura realizado sobre una micropartícula de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, permite observar su transición de Curie analizando el comportamiento de los modos, especialmente el modo atribuido al 2º magnón. Este modo es muy característico ya que aumenta su intensidad cuando aumenta la temperatura, comportamiento opuesto al resto de los modos vibracionales. En contrapunto, estas muestras son muy heterogéneas composicionalmente obteniendo partículas de la fase más estable, hematita. En éstas también se realiza un estudio en función de la temperatura detectando la transición de Morin, también debido (principalmente), al comportamiento del 2º magnón con la temperatura. Por tanto, con estos experimentos queda evidenciada la versatilidad, la facilidad y la cantidad de información estructural obtenida con el empleo de la técnica CRM en este tipo de muestras.

⇒ En el capítulo V se estudia la influencia que posee el glicerol en la fabricación de partículas de la fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Con las muestras tratadas al aire y a la misma temperatura que en el capítulo IV ($960\text{ }^\circ\text{C}$), se obtienen recubrimientos planos y homogéneos de sílice con nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ embebidas. Presenta una gran densidad de nanopartículas y la distribución de las mismas es relativamente estrecha ($7\text{-}15\text{ nm}$). Se realizan medidas de Mössbauer en condiciones de reflexión para hallar el contenido de fase nominal y se obtiene que estas muestras poseen un 100% de pureza en fase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dada esta pureza, se escoge esta muestra para realizar un experimento EXAFS a bajas temperaturas para estudiar el comportamiento estructural a corto alcance que poseen

los distintos iones férricos cuando el material transita desde un orden magnético inconmensurado a uno colineal ferrimagnético. Los datos analizados (DWFs) soportan la existencia de una interacción de los poliedros tetraédricos con los octaédricos precursora a la transición magnética y que varía con el tamaño de partícula. Este fenómeno es observado en la interacción de los segundos vecinos de las capas de Fe-Fe2. En el resto de las capas estudiadas (Fe-O1,2 y Fe-Fe1), las desviaciones estructurales concuerdan prácticamente con la transición magnética en temperatura coincidiendo el máximo de variación estructural con el máximo de la transición magnética observada mediante medidas de SQUID.

Por otro lado, es interesante conocer los límites térmicos entre los que se encuentra el polimorfo ϵ -Fe₂O₃. Para ello, se examinan muestras crecidas desde temperatura ambiente hasta 1200 °C mediante CRM, XRD, AFM y SQUID. Con la aportación de estas técnicas se llega a la detección de todas las fases por las que va evolucionando la micela precursora de óxido de hierro. Primeramente se forma ferrihidrita con tamaños comprendidos entre 1-10 nm observando diferentes transiciones de bloqueo y de Néel en función de la temperatura de densificación. Entre 600 y 700 °C existe una zona de coexistencia de ferrihidrita con maguemitita, cuya presencia es única en 800 °C. A partir de 900 °C, se empieza a formar la fase ϵ -Fe₂O₃ y es acompañado con el aumento de la coercitividad, de la respuesta magnética, de la transición alrededor de 100 K y con el nacimiento de los modos Raman asociados a este polimorfo. De las medidas de XRD se sabe que los tamaños de dominio cristalino promedios calculados para la fase ϵ -Fe₂O₃ comprenden desde ~9 nm hasta ~17 nm, y para las muestras sintetizadas a 1040 y 1100 °C, se encuentran los valores más elevados de imanación de saturación, remanencia y coercitividad. Para una temperatura de 1200 °C, la única fase dominante detectada en la muestra es la fase α -Fe₂O₃. Toda esta evolución estructural es apoyada con medidas de XANES y EXAFS donde se observan las características de los materiales obtenidos en función de la temperatura.

⇒ A lo largo del capítulo VI se estudia la interacción que posee el CTAB con el glicerol en la receta sol-gel en función del tiempo de agitación magnética para los casos de 1 día, 3 días y 7 días tratadas a 960 °C. Según aumenta este tiempo se modifican morfológica, estructural y composicionalmente las muestras. En todas ellas el contenido

nominal de fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es superior al 80% y en la de 3 *días* se observa la presencia de hematita. La morfología encontrada en la muestra de 1 *día* presenta gran heterogeneidad y no se asemeja a una muestra fabricada mediante el método *dip-coating* ya que se observan fuertes gradientes de altura de hasta $\sim 6\ \mu\text{m}$. En todas las áreas estudiadas localmente mediante CRM se observa la presencia única de $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En cambio, para 3 *días* de agitación se observan islas que se desprenden de un recubrimiento plano con una altura media de unos 720 nm. En la parte plana y en el interior de estas islas se detecta fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y rodeándolas se encuentran partículas de hematita. En relación a la muestra de 7 *días* se observa como estas islas aumentan de tamaño hasta las decenas de *micras* cuya fase mayoritaria es $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Solamente se observan débilmente unos modos relacionados con la hematita, que aparece de manera residual. El dominio cristalino promedio de las muestras para el polimorfo $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aumenta ligeramente así como la distribución del tamaño de partícula que es más estrecha conforme aumenta el tiempo de agitación.

⇒ Por último, en el capítulo VII se aprovecha el conocimiento adquirido a lo largo de la tesis para identificar la fase magnética dura HCSLT como fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, observada típicamente en medidas termomagnéticas realizadas en estudios de rocas y piezas arqueológicas. El problema de su caracterización es que se encuentra sustituida con otros átomos sustituidos en su estructura, probablemente titanio. Esto hace variar tanto las propiedades magnéticas como las estructurales de las muestras. En este capítulo se estudian dos ladrillos procedentes de un horno medieval recogido en Córdoba y de una fábrica de ladrillos del siglo XX en Helsinki. Concerniente a las propiedades estructurales, los modos vibracionales se encuentran desplazados principalmente hacia mayores frecuencias variando en forma y en intensidad si son comparados con muestras sintéticas puras de fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El número de modos también varía encontrando mayores desviaciones en la muestra de Córdoba donde se propone que haya una mayor cantidad de titanio sustituido comparado con la muestra recogida en Helsinki. Esta idea también es soportada con una disminución más acusada de la temperatura de Curie con respecto a fase $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sintética y pura pasando de 227 °C a 181 °C (HEL) y 169 °C (CO). La idea de que el átomo sustituido sea titanio se basa en la observación de la gran intensidad que presenta el modo atribuido al desorden cristalino de la hematita en tono a $680\ \text{cm}^{-1}$. Este efecto se observa en otras cerámicas estudiadas en otros trabajos como

es la *terra sigillata* de muestras romanas. Para intentar corroborar esta idea, se elaboran varias síntesis sol-gel asistidas con CTAB y con CTAB + glicerol. En ellas se escoge un 2% de sustitución catiónica y se observa que los espectros Raman adquiridos de las fases α - y ϵ -Fe₂O₃ en estas muestras sintéticas presentan grandes analogías con las encontradas en CO y HEL, aunque aún quede trabajo por desarrollar.

Con estos resultados queda justificado el empleo de la técnica CRM para investigaciones de muestras arqueológicas donde normalmente se usan técnicas de carácter masivo donde la identificación de fases minoritarias es difícil, ya que pueden dominar las propiedades magnéticas de la muestra globalmente.

Publicaciones

1.- TÍTULO: Formation of titanium monoxide (001) single-crystalline thin film induced by ion bombardment of titanium dioxide (110)

AUTORES: B.M. Pabón, J.I. Beltrán, G. Sánchez-Santolino, I. Palacio, **J. López-Sánchez**, J. Rubio-Zuazo, J.M. Rojo, P. Ferrer, A. Mascaraque, M.C. Muñoz, M. Varela, G.R. Castro y O. Rodríguez de la Fuente

CORRESPONDING AUTHOR: O. Rodríguez de la Fuente

REFERENCIA: Nature Communication. **2015**, 6 (001), 6147

2.- TÍTULO: Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ϵ -Fe₂O₃ micro- and nanoparticles

AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, A. del Campo, M. Abuín, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

CORRESPONDING AUTHOR: J. López-Sánchez

REFERENCIA: Chemistry of Materials, **2016**, 28 (2), 511–518

3.- TÍTULO: Growth, structure and magnetism of ϵ -Fe₂O₃ in nanoparticle form

AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Muñoz-Noval, A. Serrano, M. Abuín, J. de la Figuera, J. F. Marco, L. Pérez, N. Carmona y O. Rodríguez de la Fuente

CORRESPONDING AUTHOR: J. López-Sánchez

REFERENCIA: RSC Advances, **2016**, 6, 46380

4.- TÍTULO: Epsilon iron oxide: Origin of the high coercivity stable low Curie temperature magnetic phase found in heated archeological materials

AUTORES: **J. López-Sánchez**, G. McIntosh, M. L. Osete, A. del Campo, J. J. Villalaín, L. Pérez, M. Kovacheva y O. Rodríguez de la Fuente

CORRESPONDING AUTHOR: J. López-Sánchez

REFERENCIA: Geochemistry Geophysics and Geosystems. **2017**, 18, 2646–2656

5.- TÍTULO: Origin of the magnetic transition at 100 K in ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy

AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Muñoz-Noval, C. Castellano, A. Serrano, A. del Campo, M. Cabero, M. Varela, M. Abuín, J. de la Figuera, J.F. Marco, G. R. Castro, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

CORRESPONDING AUTHOR: J. López-Sánchez

REFERENCIA: Journal of Physics: Condensed Matter. **2017**, 29, 485701

Patentes

1.- TÍTULO: Síntesis a baja temperatura de partículas de la fase épsilon de óxido de hierro(III) como fase única dentro de una matriz de sílice amorfa empleando el método sol-gel”

AUTORES: **J. López-Sánchez**, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

NÚMERO SOLICITUD: P201600922

ESTADO: Segunda evaluación

Conferencias

I) Posters y presentaciones orales

1.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, M. Abuín, M. Monti, J. de la Figuera, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Crecimiento y caracterización de nanopartículas de óxido de hierro III preparadas por sol-gel

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: II Jornada de Jóvenes Investigadores en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV)

FECHA Y LUGAR: Junio 2013, Madrid (España)

2.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Growth and characterization of iron oxide nanoparticles embedded in silica sol-gel thin films

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: High Structural and Spatial Resolution using Raman Confocal and Scanning Probe Microscopy, WITEC

FECHA Y LUGAR: Noviembre 2013, Madrid (España)

3.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Growth and characterization of iron oxide nanoparticles embedded in silica sol-gel thin films

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: VIII Reunión Bienal del Grupo de Física del Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Física (GFES)

FECHA Y LUGAR: Enero 2014, Ciudad Real (España)

4.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Synthesis of iron oxide nanoparticles embedded in silica sol-gel thin films: growth conditions and characterization

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: Novel Frontiers in Magnetism, Club Español de Magnetismo (CEMAG)

FECHA Y LUGAR: Febrero 2014, Benasque (España)

5.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Análisis de óxido de hierro épsilon crecido por sol-gel

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: Primera Sesión Programas de Doctorado en Física y en Astrofísica, Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM)

FECHA Y LUGAR: Diciembre 2014, Madrid (España)

6.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Raman study of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ Sol-gel films

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: Segundo Simposio de Jóvenes Investigadores del Instituto de Química-Física Rocasolano (IQFR)

FECHA Y LUGAR: Febrero 2015, Madrid (España)

7.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Raman study of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ Sol-gel films

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: Segundo Simposio de Jóvenes Investigadores del Instituto de Química-Física Rocasolano (IQFR)

FECHA Y LUGAR: Febrero 2015, Madrid (España)

8.- AUTORES: J. López-Sánchez, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Raman study of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ sol-gel films

TIPO DE PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: E-MRS Spring Meeting 2015

FECHA Y LUGAR: Mayo 2015, Lille (Francia)

9.- AUTORES: J. López-Sánchez, A. Serrano, M. Abuín, J. F. Marco, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Raman study of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ sol-gel films

PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: From Basic Magnetic Concepts to Spin Currents, The European School on Magnetism (ESM)

FECHA Y LUGAR: Agosto-Septiembre 2015, Cluj-Napoca (Rumanía)

10.- AUTORES: J. López-Sánchez, A. Serrano, A. Muñoz-Noval, J. de la Figuera, J.F. Marco N. Carmona y O. Rodríguez de la Fuente

TÍTULO: Sol-gel synthesis, micro-Raman studies and magnetic characterization of ϵ -Fe₂O₃ micro- and nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: Trends in Nanotechnology (TNT) 2016

FECHA Y LUGAR: Septiembre 2016, Fribourg (Suiza)

11.- AUTORES: J. López-Sánchez, J. Rubio-Zuazo, I. Arnay, A. Muñoz-Noval, A. Serrano, N. Carmona, O. Rodríguez de la Fuente y G. R. Castro

TÍTULO: Temperature dependence on the magnetic, morphological and structural properties of Fe₃O₄(111) / SrTiO₃(111) thin films grown by PLD

PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: Trends in Nanotechnology (TNT) 2016

FECHA Y LUGAR: Septiembre 2016, Fribourg (Suiza)

12.- AUTORES: J. López-Sánchez, A. Serrano, A. Muñoz-Noval, L. Pérez, M. Abuín, M. Cabero, M. Varela, A. del Campo, J. de la Figuera, J.F. Marco, N. Carmona y O. Rodríguez de la Fuente

TÍTULO: Temperature dependent behavior of ϵ -Fe₂O₃ embedded in SiO₂ thin films by micro-Raman and XAS

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: March Meeting 2017, APS Physics

FECHA Y LUGAR: Marzo 2017, New Orleans (Estados Unidos)

13.- AUTORES: J. López-Sánchez, A. Serrano, A. Muñoz-Noval, M. Abuín, M. Cabero, M. Varela, A. del Campo, J. de la Figuera, J.F. Marco, N. Carmona y O. Rodríguez de la Fuente
TÍTULO: Epsilon iron oxide: Sol-gel synthesis, structural properties and micro-Raman characterization

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: Understanding Materials Structure and Performance by Raman Confocal Microscopy (WITEC)

FECHA Y LUGAR: Abril 2017, Madrid (España)

14.- AUTORES: J. López-Sánchez, A. Serrano, A. Muñoz-Noval, E. Salas-Colera, M. Abuín, A. del Campo, M. Cabero, M. Varela, J. de la Figuera, J.F. Marco, J. Rubio-Zuazo, G. R. Castro, O. Rodríguez de la Fuente y N. Carmona

TÍTULO: Novel one-pot sol-gel synthesis recipe to fabricate ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles embedded in SiO₂ thin films: Correlation between magnetic and structural properties

PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: E-MRS Spring Meeting 2017

FECHA Y LUGAR: Mayo 2017, Estrasburgo (Francia)

15.- AUTORES: J. López-Sánchez, J. Rubio-Zuazo, I. Arnay, A. Muñoz-Noval, A. Serrano, N. Carmona, O. Rodríguez de la Fuente y G. R. Castro

TÍTULO: Temperature dependence on the magnetic, morphological and structural properties of Fe₃O₄(111) / SrTiO₃(111) thin films grown by PLD

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: E-MRS Spring Meeting 2017

FECHA Y LUGAR: Mayo 2017, Estrasburgo (Francia)

II) Contribuciones a congresos

1.- AUTORES: B. Martínez Pabón, I. Palacio, J. López-Sánchez, A. Mascaraque, J. F. Carco, P. Ferrer, J. Rubio, G. R. Castro y O. Rodríguez de la Fuente

TÍTULO: Formation of an epitaxial suboxide by ion bombardment on the TiO₂-rutile(110) surface

PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: VIII Reunión Bienal del Grupo de Física del Estado Sólido de la Real Sociedad Española de Física (GFES)

FECHA Y LUGAR: Enero 2014, Ciudad Real (España)

2.- AUTORES: O. Rodríguez de la Fuente, B. Martínez, I. Palacio, **J. López-Sánchez**, A. Mascaraque, G. Castro, J. Rubio, P. Ferrer, M. Monti, J. Marco, J. Beltrán y C. Muñoz
TÍTULO: Formation of an epitaxial suboxide by ion bombardment on the TiO₂-rutile(110) surface

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: March Meeting 2014, APS Physics

FECHA Y LUGAR: Marzo 2014, Denver (Estados Unidos)

3.- AUTORES: I. Arnay, J. Rubio-Zuazo, **J. López-Sánchez** y G. R. Castro

TÍTULO: Growth of Fe₃O₄ films by PLD for spintronics applications

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: E-MRS Spring Meeting 2016

FECHA Y LUGAR: Mayo 2016, Lille (Francia)

4.- AUTORES: I. Arnay, J. Rubio-Zuazo, **J. López-Sánchez** y G. R. Castro

TÍTULO: Implementation of silicon native oxide as a tunnel barrier for spintronics

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: ICSFS 18: International Conference on Solid Films and Surfaces

FECHA Y LUGAR: Agosto 2016, Chemnitz (Alemania)

5.- AUTORES: I. Arnay, J. Rubio-Zuazo, **J. López-Sánchez** y G. R. Castro

TÍTULO: Magnetism of Fe₃Si films and its correlation with its crystallographic properties

PARTICIPACIÓN: **Póster**

CONGRESO: ICSFS 18: International Conference on Solid Films and Surfaces

FECHA Y LUGAR: Agosto 2016, Chemnitz (Alemania)

6.- AUTORES: **J. López-Sánchez**, G. McIntosh, M. L. Osete, A. del Campo, J. J. Villalaín, L. Pérez, M. Kovacheva y O. Rodríguez de la Fuente

TÍTULO: Identificación del óxido de hierro épsilon (ϵ -Fe₂O₃) en estructuras arqueológicas de combustión

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: Understanding Materials Structure and Performance by Raman Confocal Microscopy, WITEC

FECHA Y LUGAR: Abril 2017, Madrid (España)

7.- AUTORES: A. Serrano, J. Rubio-Zuazo, **J. López-Sánchez**, E. Salas-Colera, I. Arnay y G. R. Castro

TÍTULO: α -Fe₂O₃ epitaxial thin films grown by Pulsed Laser Deposition on different substrates for gas sensor applications

PARTICIPACIÓN: **Presentación oral**

CONGRESO: EMRS 2017 Spring Meeting

FECHA Y LUGAR: Mayo 2017, Estrasburgo (Francia)
